

PATENT APPLICATION
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Shinichi KANNA et al.

Appln. No.: 09/851,113

Confirmation No.: 2319

Filed: May 09, 2001



Group Art Unit: 1752

Examiner: NOT YET ASSIGNED

For: POSITIVE RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Mark Boland
Registration No. 32,197

SUGHRUE, MION, ZINN,
MACPEAK & SEAS, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan 2000-137461

Date: August 24, 2001

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 5月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-137461

出 願 人

Applicant(s):

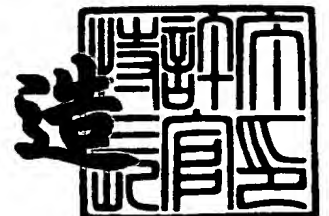
富士写真フイルム株式会社



2001年 7月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3062195

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-33878

【提出日】 平成12年 5月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/038

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 漢那 慎一

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 児玉 邦彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100105474

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 本多 弘徳

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100108589

 【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型感放射線性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、

(b) 活性光線又は放射線の照射により分子量 100 以下のカルボン酸を発生する化合物、

(c) 界面活性剤、及び

(d) 溶剤

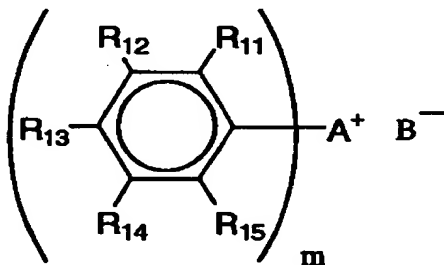
を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

【請求項 2】 (b') 活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物をさらに含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型感放射線性組成物。

【請求項 3】 (b) 活性光線又は放射線の照射により分子量 100 以下のカルボン酸を発生する化合物が、下記一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポジ型感放射線性組成物。

【化 1】

一般式 (I)



一般式 (I) 中：

$\text{R}_{11} \sim \text{R}_{15}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は $-\text{S}-\text{R}_0$ 基を表す。 R_0 は、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、又はアリール基を表す。

A^+ は、 S^+ 又は I^+ を表す。

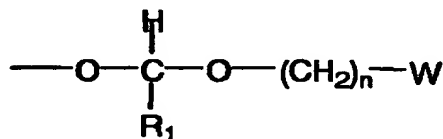
B^- は、 CH_3COO^- 、 $C_2H_5COO^-$ 、又は $C_3H_7COO^-$ を表す。

m は、2又は3を表す。

【請求項4】 (a)の樹脂が、下記一般式(II)で表される酸分解性基を有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポジ型感放射線性組成物。

【化2】

一般式(II)



一般式(II)中：

R_1 は、炭素数1～4個のアルキル基を表す。

W は、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子及び珪素原子からなる群から選択される少なくとも1種の原子と少なくとも1つの炭素原子を含有する有機基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換の環状アルキル基を表す。

n は、1～4の自然数を表す。

【請求項5】 (a)の樹脂が、フェノール性水酸基を含有するアルカリ可溶性樹脂の該フェノール性水酸基の少なくとも一部が上記一般式(II)で表される酸分解性基で保護されている樹脂であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポジ型感放射線性組成物。

【請求項6】 有機塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポジ型感放射線性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷板やＩＣ等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるポジ型感光放射線性組成物に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

遠紫外光やエキシマレーザー光を用いたリソグラフィーのパターン形成に用いるレジストとして、米国特許第4,491,628号、欧州特許第29,139号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅型ポジレジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【 0 0 0 3 】

上記化学増幅型ポジレジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によって酸を発生する化合物（光酸発生剤）、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る３成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる２成分系、更に酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂、酸分解性基を有する低分子溶解阻止化合物、及び光酸発生剤から成るハイブリット系に大別できる。

【 0 0 0 4 】

特開平５－３２３５９０号には、光酸発生剤を２種用いることが記載され、特開平５－１８１２７９号には強酸を発生する光酸発生剤と、弱酸を発生する光酸発生剤とを用いることが記載され、特開平１１－１２５９０７号には沸点１５０℃以上のカルボン酸を発生する化合物と、カルボン酸以外の酸を発生させる化合物を用いることが記載されている。

【 0 0 0 5 】

また、特開平２－１９８４７号にはポリ（ｐ－ヒドロキシスチレン）のフェノール性ヒドロキシル基を全部あるいは部分的にテトラヒドロピラニル基で保護した樹脂を含有することを特徴とするレジスト組成物が開示されている。

特開平４－２１９７５７号には同様にポリ（ｐ－ヒドロキシスチレン）のフェ

ノール性ヒドロキシル基の 2 0 ~ 7 0 % がアセタール基で置換された樹脂を含有することを特徴とするレジスト組成物が開示されている。

更に特開平 5 - 2 4 9 6 8 2 号にも同様のアセタール保護された樹脂を用いたフォトレジスト組成物が示されている。また特開平 8 - 1 2 3 0 3 2 号にはアセタール基で置換された基を含む三元共重合体を用いたフォトレジスト組成物が示されている。

更に、特開平 8 - 2 5 3 5 3 4 号にはアセタール基で置換された基を含む、部分架橋ポリマーを用いたフォトレジスト組成物が示されている。

【 0 0 0 6 】

これらポジ型化学増幅レジストは、超微細加工が可能な光源短波長化に有効な系となり得るものであるが、更に露光した後、後加熱までに時間が相当経過しても優れた解像力及びパターンプロファイルが得られる、即ちプロセス許容性が大きい化学増幅系フォトレジストが要求されている。上記のような従来の技術ではこの要求に十分に応えるものではなかった。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ポジ型化学増幅レジストにあって、露光した後、後加熱までに時間が相当経過しても優れた解像力及びパターンプロファイルが得られるプロセス許容性が大きいポジ型感放射線性組成物を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記の構成によって達成される。

- (1) (a) 酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、
 - (b) 活性光線又は放射線の照射により分子量 1 0 0 以下のカルボン酸を発生する化合物、
 - (c) 界面活性剤、及び
 - (d) 溶剤
- を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

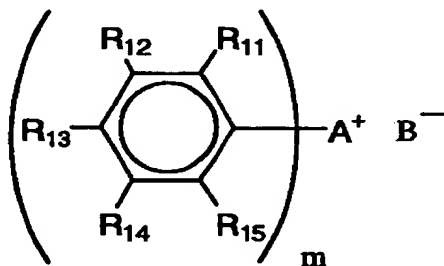
(2) (b') 活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物をさらに含有することを特徴とする(1)に記載のポジ型感放射線性組成物。

(3) (b) 活性光線又は放射線の照射により分子量100以下のカルボン酸を発生する化合物が、下記一般式(I)で表される化合物であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のポジ型感放射線性組成物。

【0009】

【化3】

一般式(I)



【0010】

一般式(I)中：

$R_{11} \sim R_{15}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は— $S-R_0$ 基を表す。 R_0 は、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、又はアリール基を表す。

A^+ は、 S^+ 又は I^+ を表す。

B^- は、 CH_3COO^- 、 $C_2H_5COO^-$ 、又は $C_3H_7COO^-$ を表す。

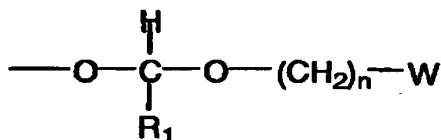
m は、2又は3を表す。

(4) (a) の樹脂が、下記一般式(II)で表される酸分解性基を有することを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型感放射線性組成物。

【0011】

【化 4】

一般式 (II)



【0012】

一般式 (II) 中：

R_1 は、炭素数 1～4 個のアルキル基を表す。

W は、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子及び珪素原子からなる群から選択される少なくとも 1 種の原子と少なくとも 1 つの炭素原子を含有する有機基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換の環状アルキル基を表す。

n は、1～4 の自然数を表す。

(5) (a) の樹脂が、フェノール性水酸基を含有するアルカリ可溶性樹脂の該フェノール性水酸基の少なくとも一部が上記一般式 (II) で表される酸分解性基で保護されている樹脂であることを特徴とする前記 (1)～(4) のいずれかに記載のポジ型感放射線性組成物。

(6) 有機塩基性化合物を含有することを特徴とする前記 (1)～(5) のいずれかに記載のポジ型感放射線性組成物。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のポジ型感放射線性組成物に含有される化合物、樹脂等の成分について詳細に説明する。

〔I〕 (a) 酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂

本発明において、好ましい上記樹脂として、アルカリ可溶性基が、酸分解性基（保護基）で保護された構造を有する樹脂を挙げることができる。以下この樹脂を「(a) 酸分解性樹脂」ともいう。

ここで、アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、

スルホン酸基等が挙げられる。これらの中でもフェノール性水酸基が好ましい。

(a) 酸分解性樹脂のなかでも、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂の該フェノール性水酸基を上記一般式 (II) で示される基で保護されたものが好ましい。

【0014】

フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂は、*o*-、*m*-又は*p*-ヒドロキシスチレン、あるいは*o*-、*m*-又は*p*-ヒドロキシ- α -メチルスチレンを少なくとも30モル%、好ましくは50モル%以上含有する共重合体又はそのホモポリマー、あるいは部分的に水素添加された樹脂であることが好ましく、*p*-ヒドロキシスチレンホモポリマーがより好ましい。

上記共重合体の共重合モノマーとしては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、スチレン、 α -メチルスチレン、アセトキシスチレン、アルコキシスチレン類が好ましく、スチレン、アセトキシスチレン、*t*-ブトキシスチレンがより好ましい。

このアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量の範囲は、GPC法で測定されたポリスチレン換算値として、好ましくは3000~80000であり、より好ましくは7000~50000である。分子量分布 (M_w/M_n) の範囲は1.01~4.0であり、好ましくは1.05~1.20である。この分子量分布のポリマーを得るにはアニオン重合等の手法を用いることが好ましい。

【0015】

一般式 (II) において：

n は1~4の自然数であり、2又は3が好ましい。

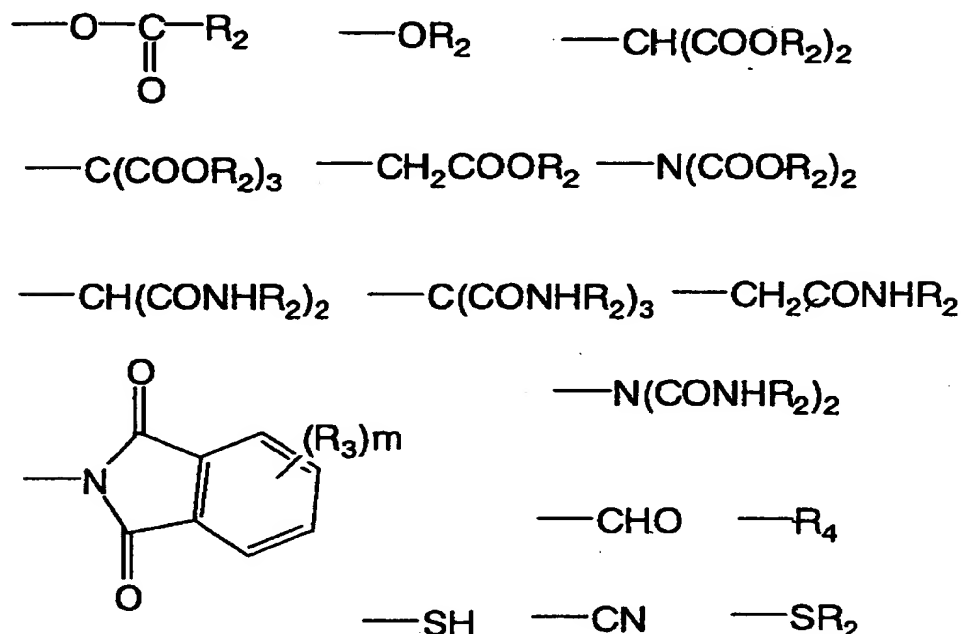
R_1 として、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチルが好ましく挙げられ、なかでもメチルがより好ましい。

また、Wの有機基は、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、珪素原子のうち少なくとも1種の原子と少なくとも1つの炭素原子より構成される。

より具体的には、Wは以下に示される基が好ましい。

【0016】

【化5】



【0017】

式中：

R_2 は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルキル基、炭素数2～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルケニル基、置換あるいは無置換のアリール基、並びに置換あるいは無置換のアラルキル基からなる群から選択される基を表す。

R_3 は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、水酸基、並びにシアノ基からなる群から選択される基を表す。

Xは、ハロゲン原子を表す。

R_4 は、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換の炭素数3～15個の環状アルキル基を表す。

mは、1～4の自然数であり、1又は2が好ましい。

【0018】

上記 R_2 及び R_3 において、炭素数1～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルキル

基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル等が好ましく、メチル、エチルがより好ましい。

R_2 における炭素数2～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルケニル基としてはビニル、1-プロペニル、アリル、イソプロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、2-ペンテニル、シクロヘキセニル等が好ましく、ビニル、イソプロペニルがより好ましい。

【0019】

R_2 、 R_4 のアリール基としては、フェニル、トリル、キシリル、メシチル、クメニル等が好ましく、フェニルがより好ましい。 R_2 のアラルキル基としては、ベンジル、フェネチル、 α -メチルベンジル、ベンズヒドリル等が好ましく、ベンジルがより好ましい。 R_4 における炭素数3～15個の環状アルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が好ましい。

これらの、アリール、アラルキル、環状アルキル基には、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、アセチル基、アミノ基、エステル基、アミド基等が置換されていてもよい。

R_3 における炭素数1～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等が好ましく、メトキシ基及びエトキシ基がより好ましい。

【0020】

ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が好ましく、塩素、臭素がより好ましい。

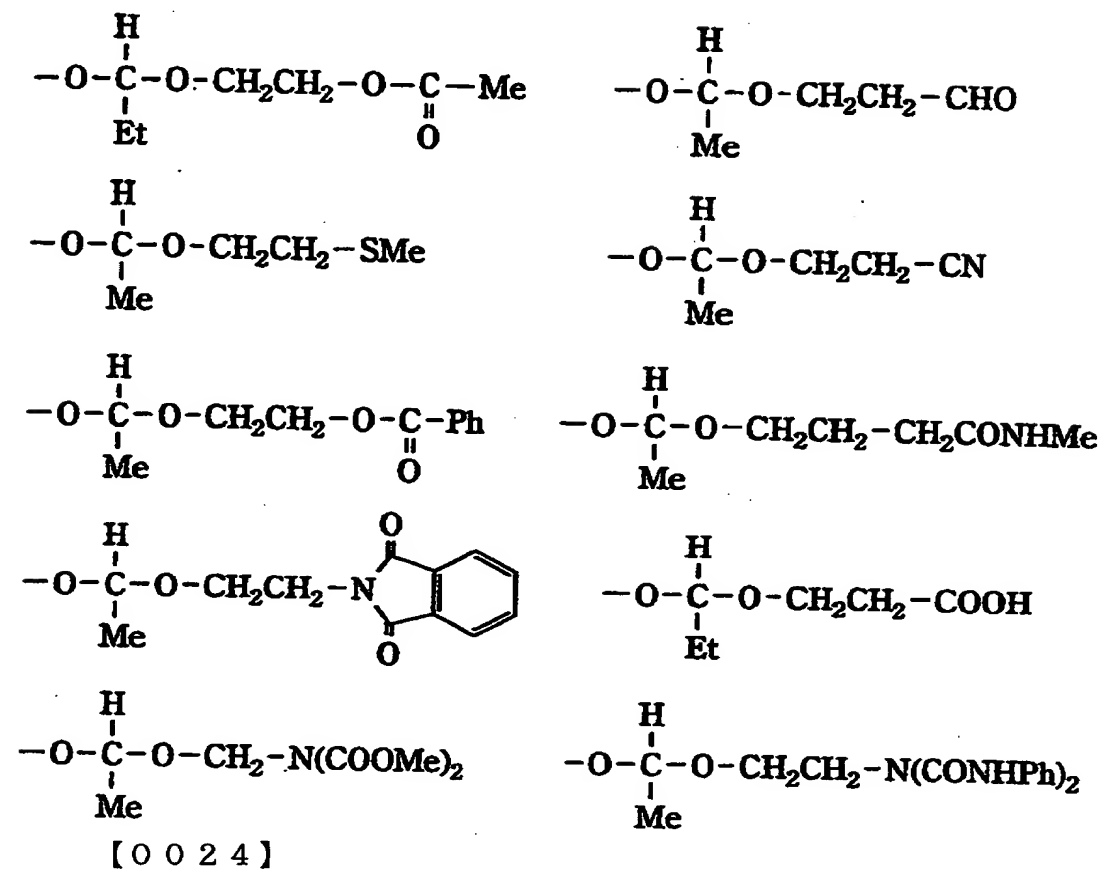
また、 W は上記に示したように、シアノ基、ホルミル基であってもよい。

【0021】

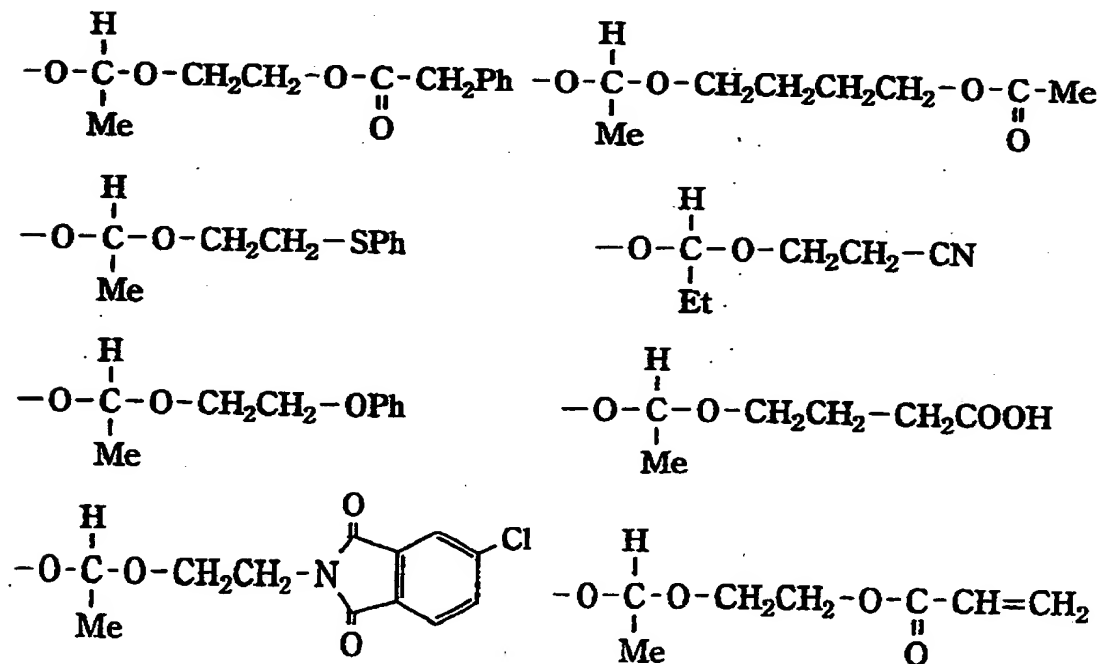
一般式(II)で表される保護基のより具体的な例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。但し、 Me はメチル基、 Et はエチル基、 Ph はフェニル基を表す。

【0022】

【化 7】



【化 8】



【 0 0 2 5 】

(a) 酸分解性樹脂に含有される上記保護基でフェノール水酸基が保護されている樹脂は、対応するビニルエーテルを合成し、テトラヒドロフラン等の適当な溶媒に溶解したフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂と既知の方法により反応させることにより得ることができる。

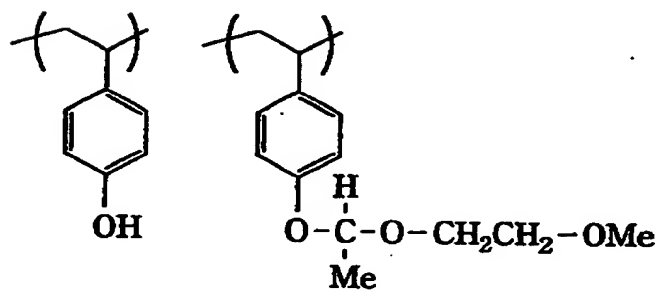
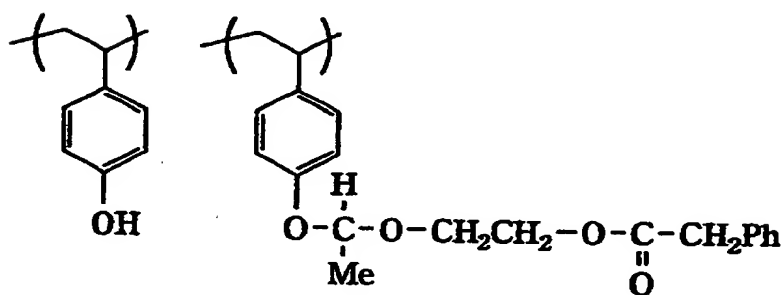
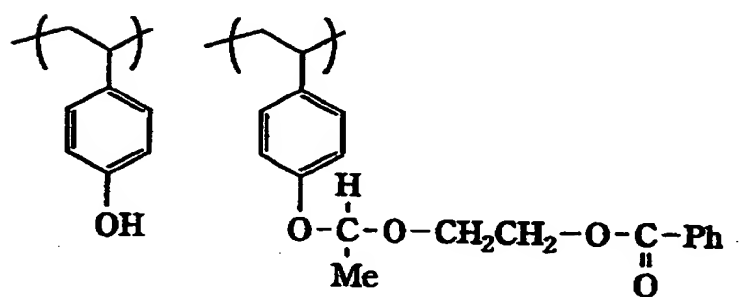
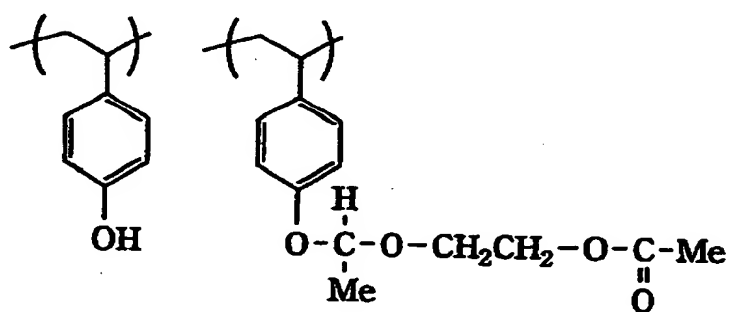
反応は、通常酸性の触媒、好ましくは、酸性イオン交換樹脂や、塩酸、p-トルエンスルホン酸あるいは、ピリジニウムトシレートのような塩の存在下実施される。対応するビニルエーテルは、クロロエチルビニルエーテルのような活性な原料から、求核置換反応等の方法により合成することができる。

【 0 0 2 6 】

好ましい(a)酸分解性樹脂の具体例を、それを構成する構造単位によって以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、Meはメチル基、Etはエチル基、Phはフェニル基、tBuはt-ブチル基、Acはアセチル基を表す。

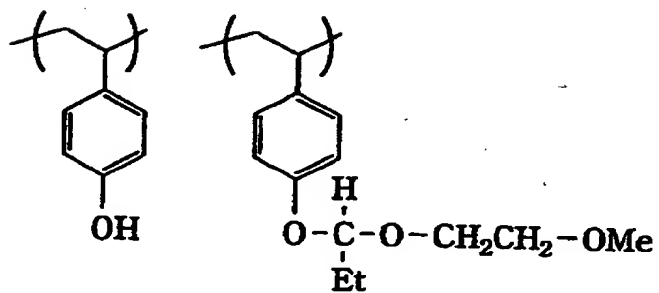
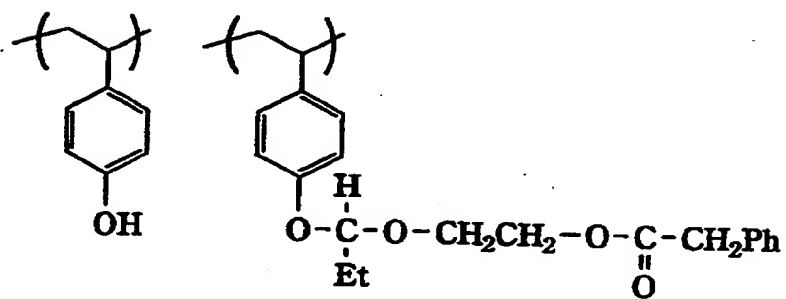
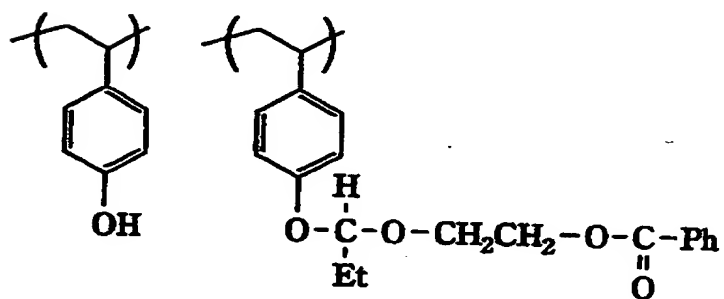
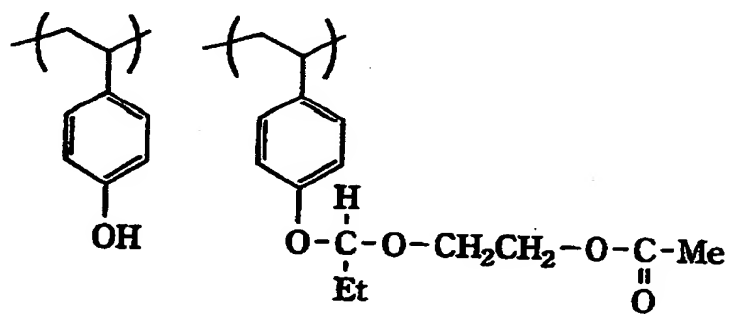
【 0 0 2 7 】

【化9】



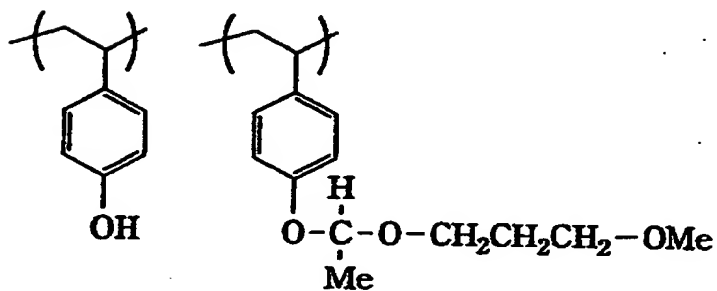
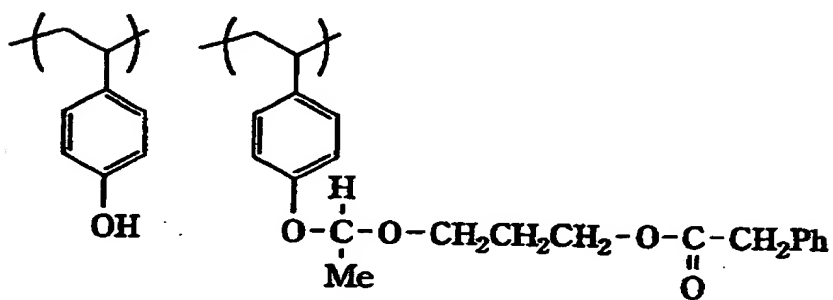
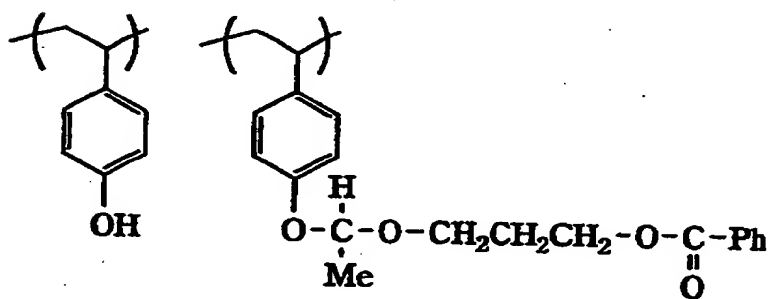
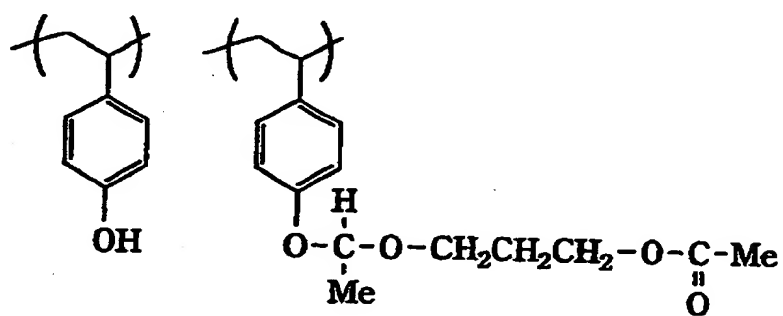
【0028】

【化 10】



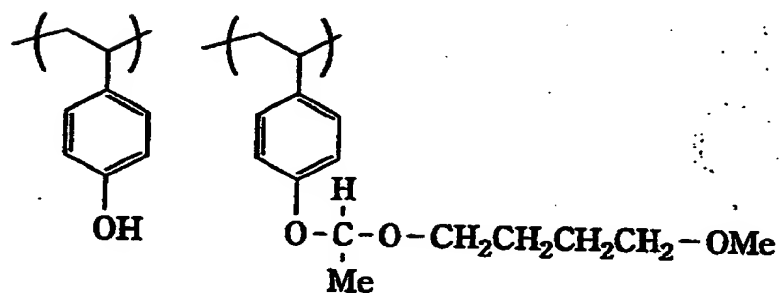
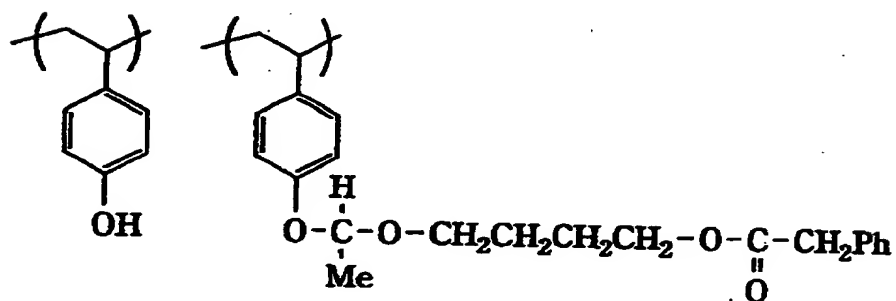
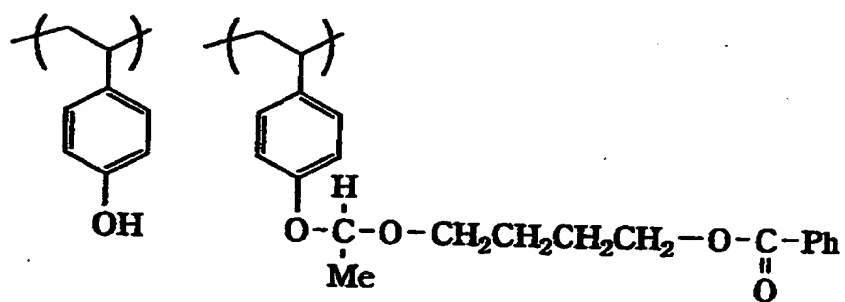
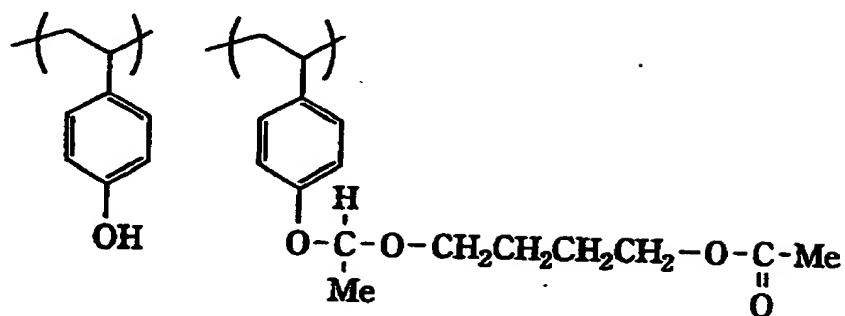
【0029】

【化 1 1】



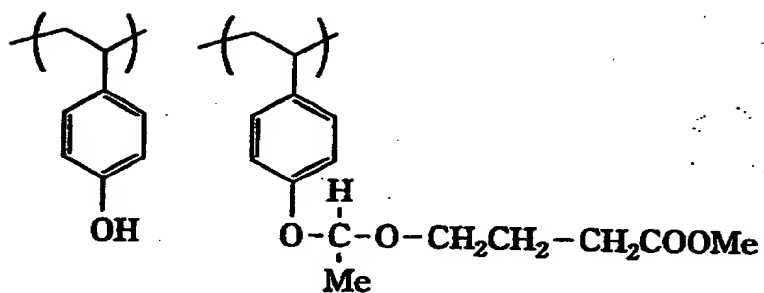
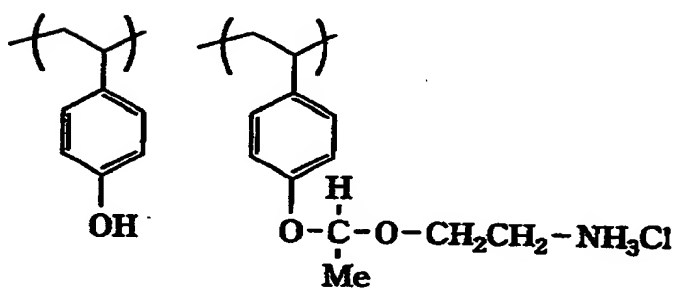
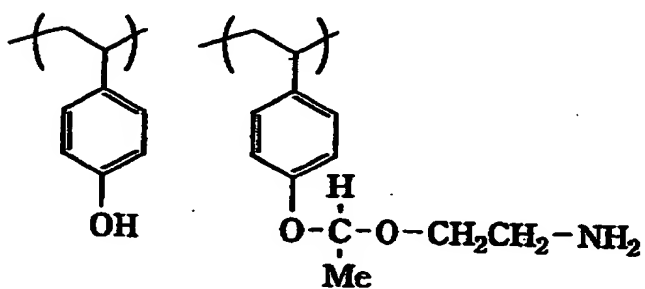
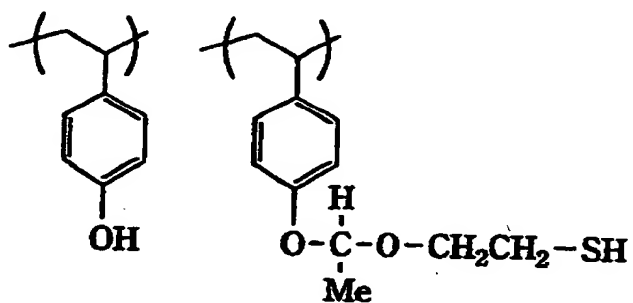
【0 0 3 0】

【化 1 2】



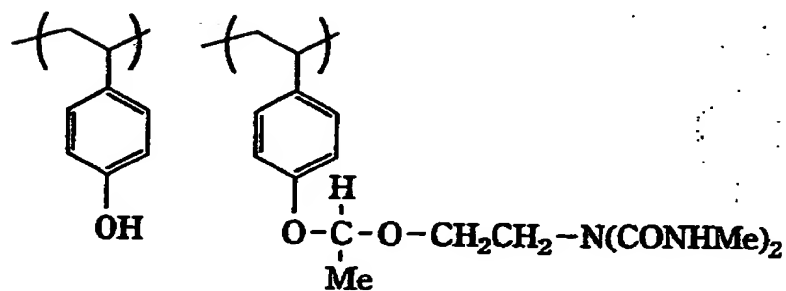
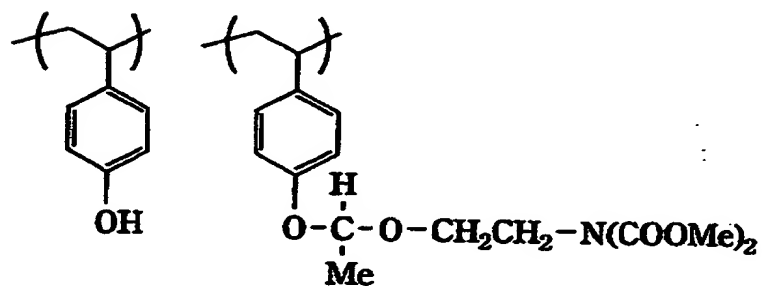
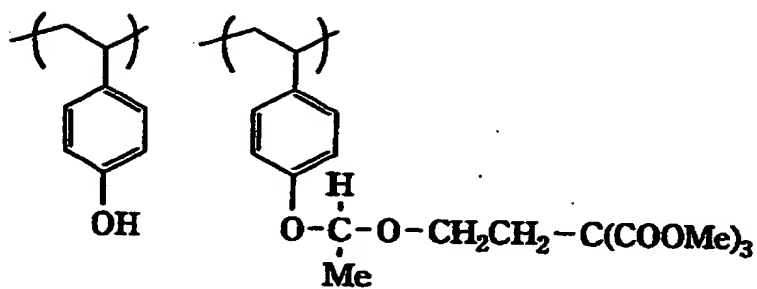
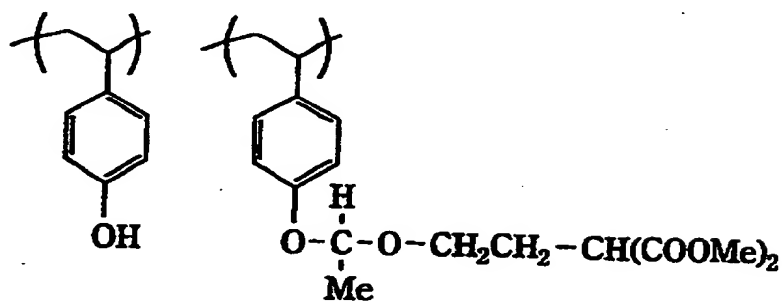
【0031】

【化 13】



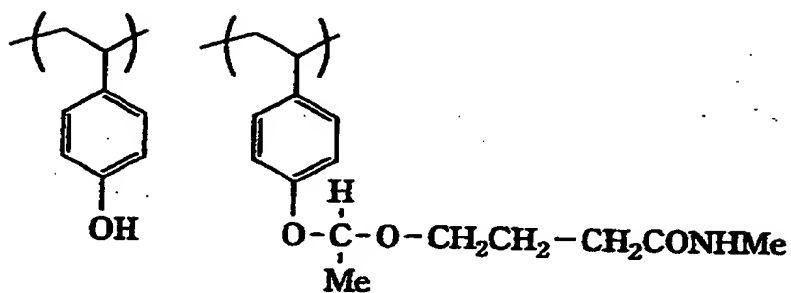
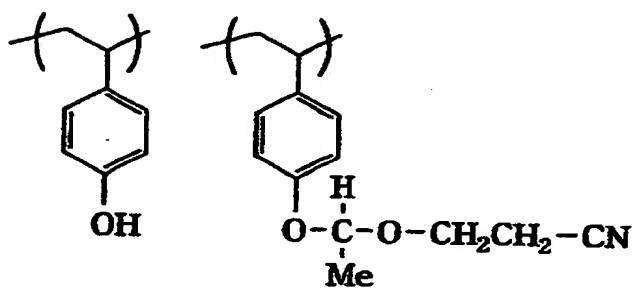
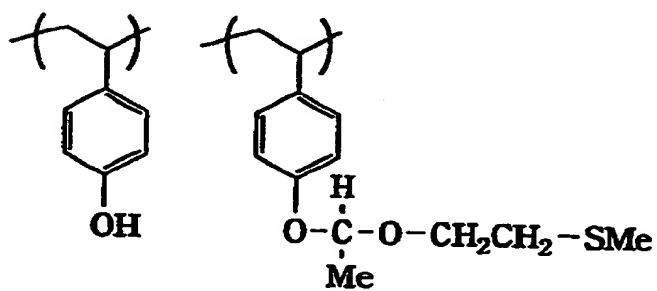
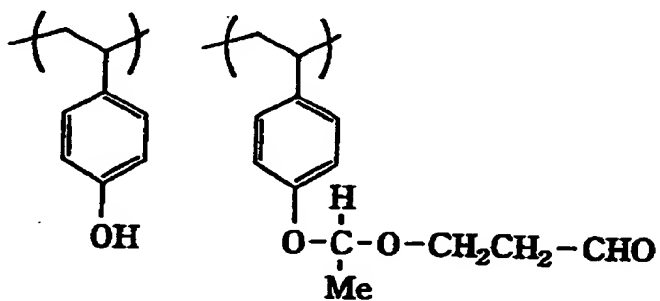
【0032】

【化 14】



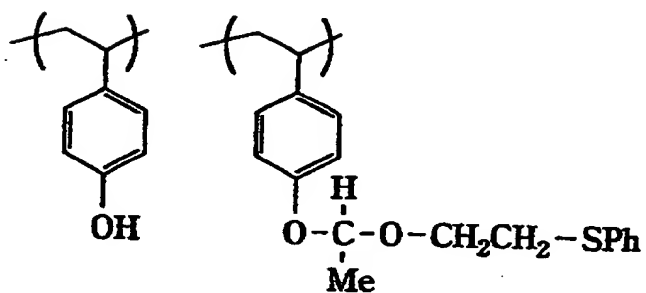
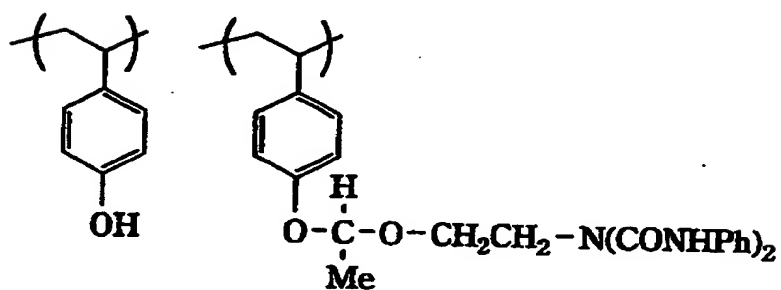
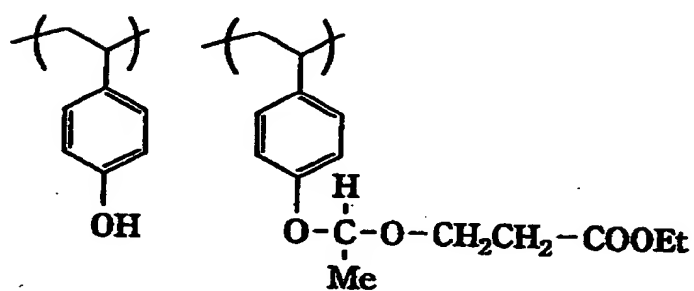
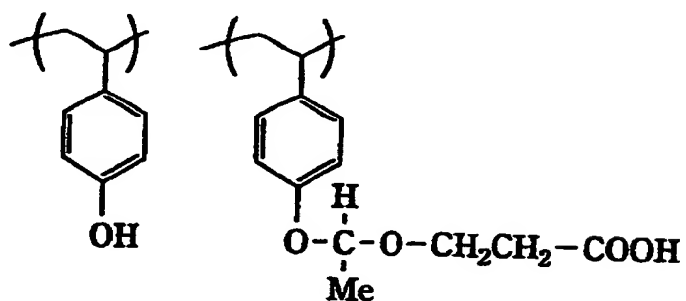
【0033】

【化 15】



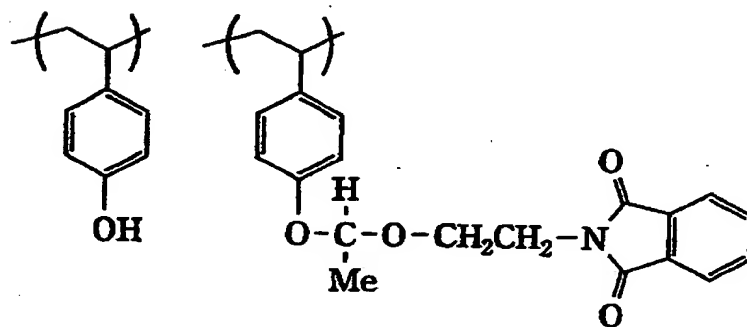
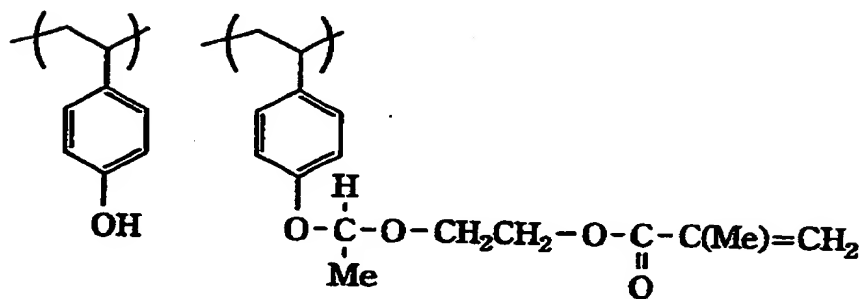
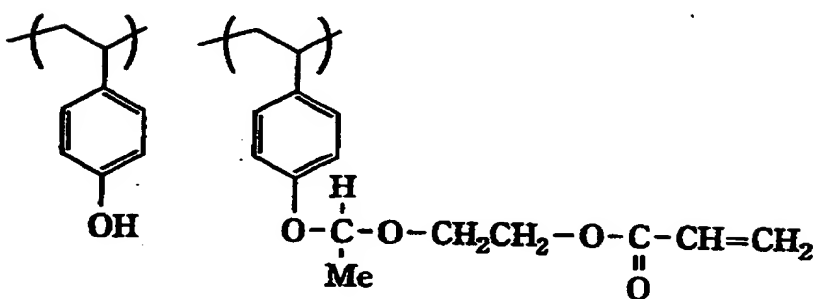
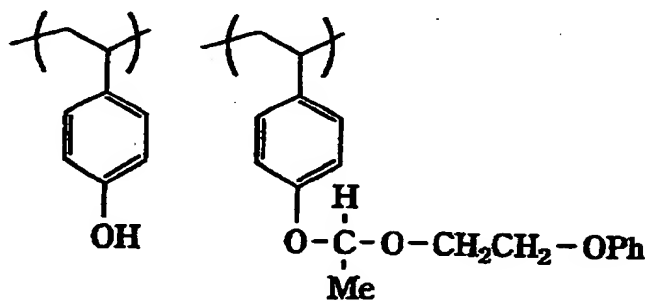
【0034】

【化 16】



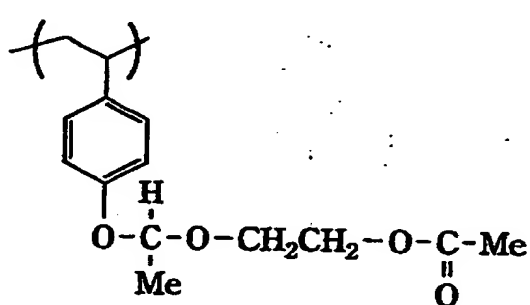
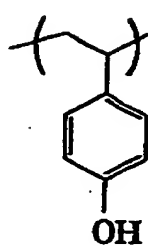
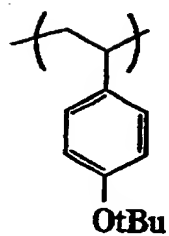
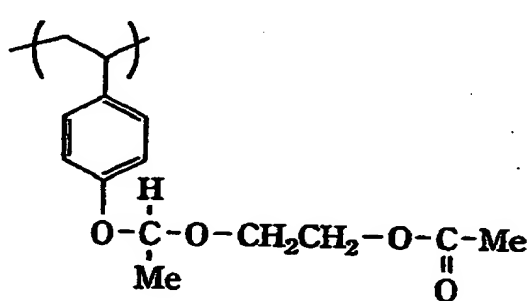
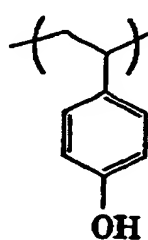
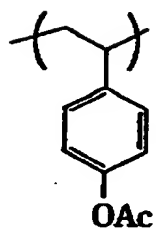
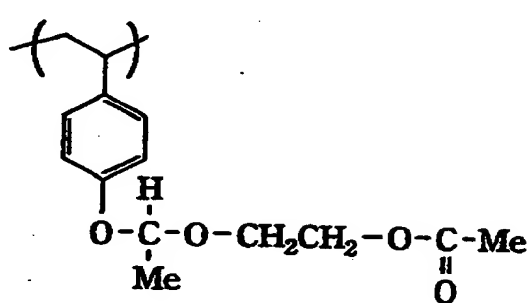
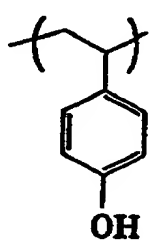
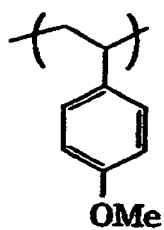
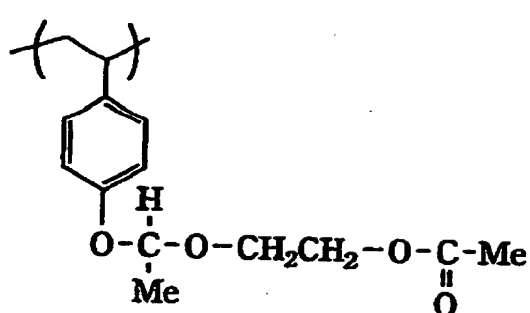
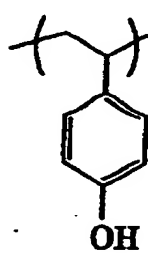
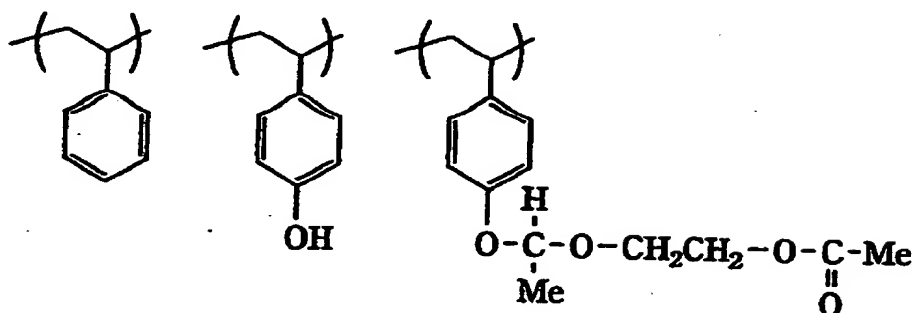
【0035】

【化 17】



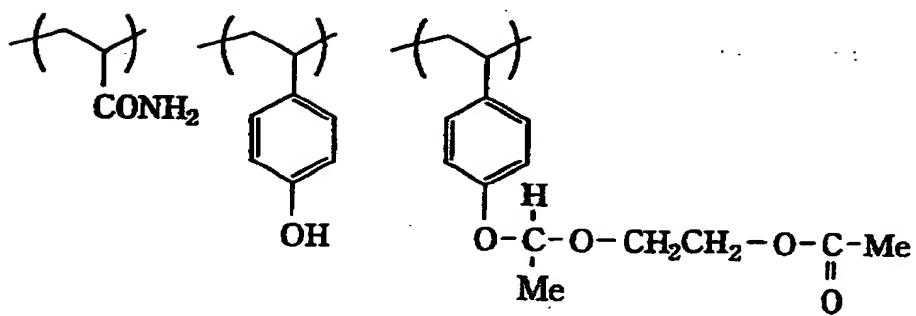
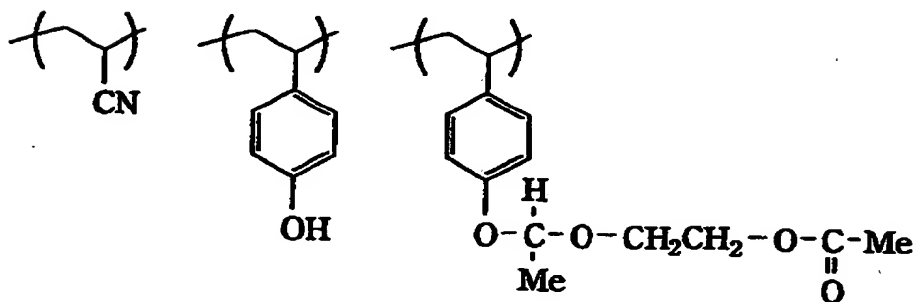
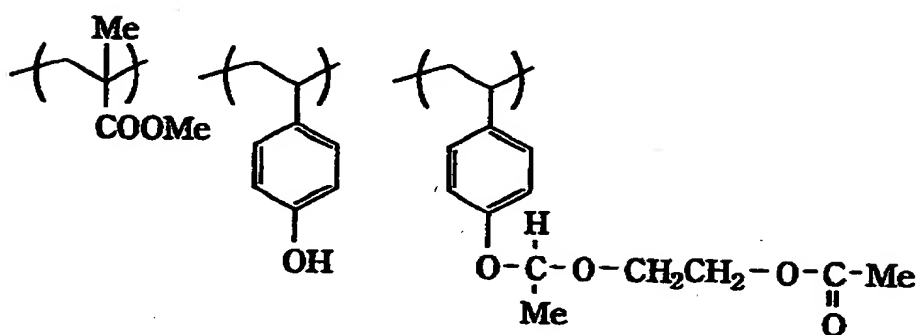
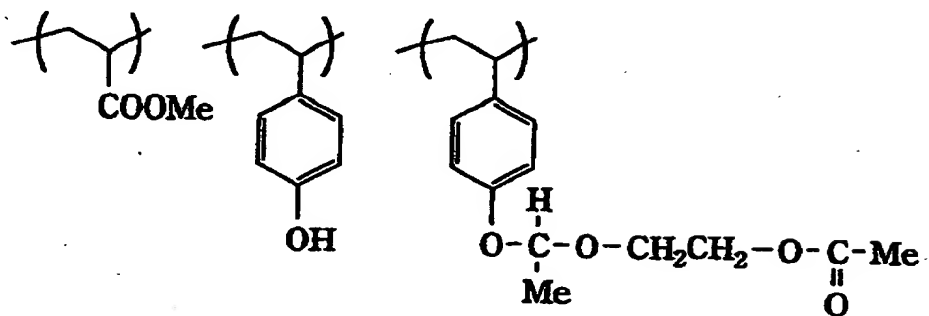
【0036】

【化 18】



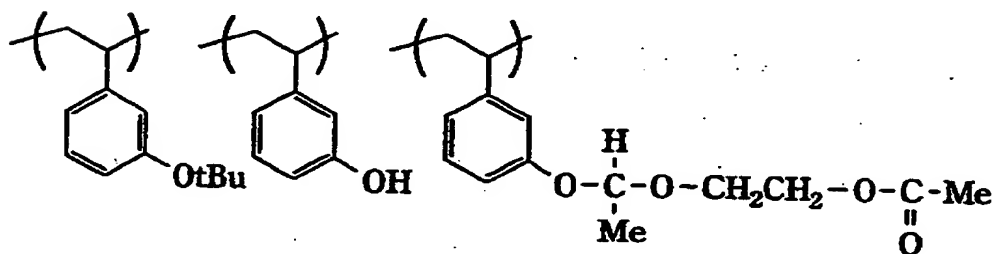
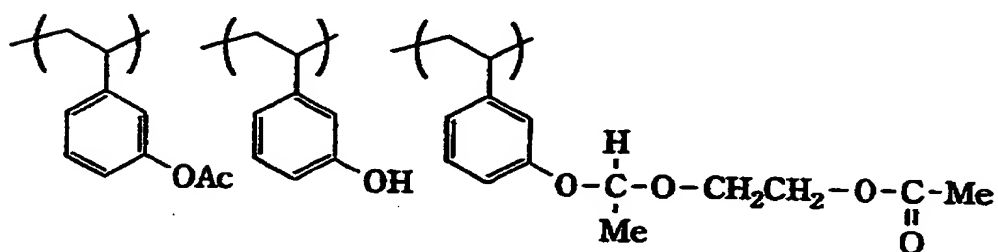
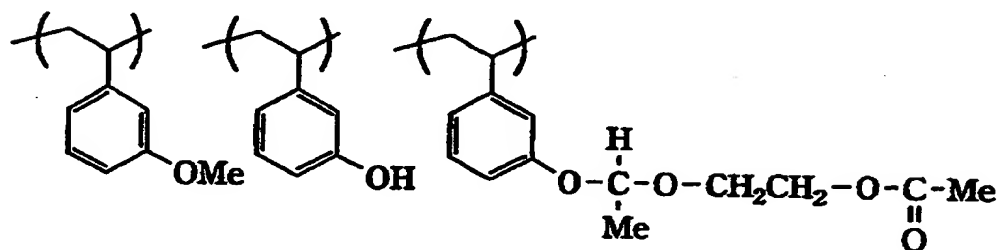
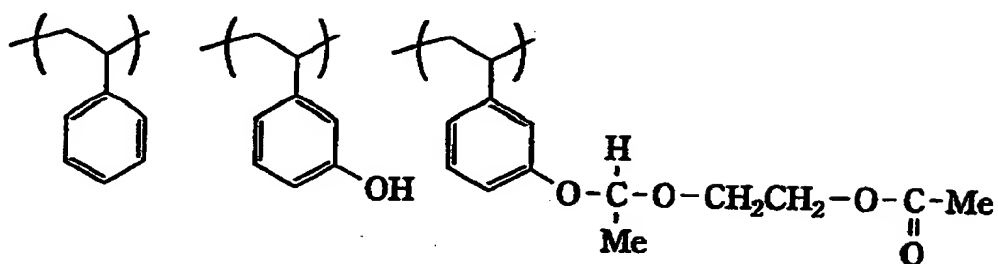
【0037】

【化 19】



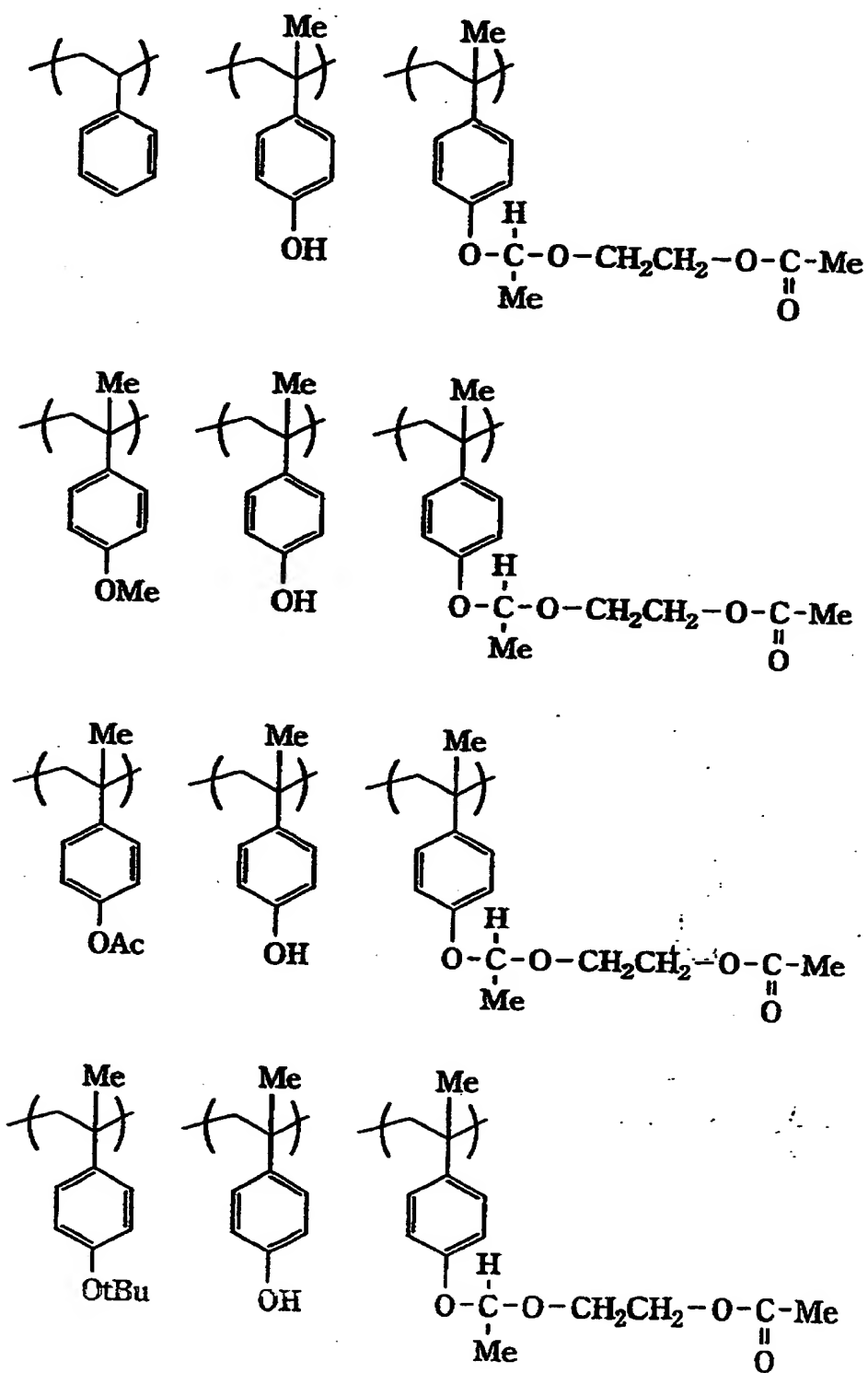
【0038】

【化 20】



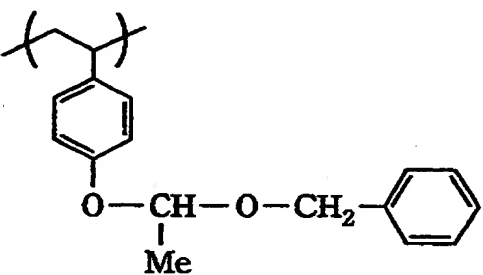
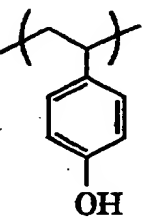
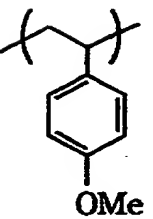
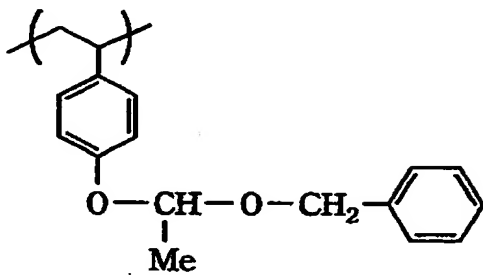
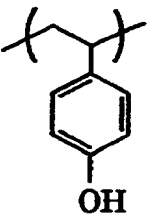
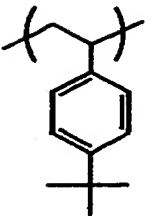
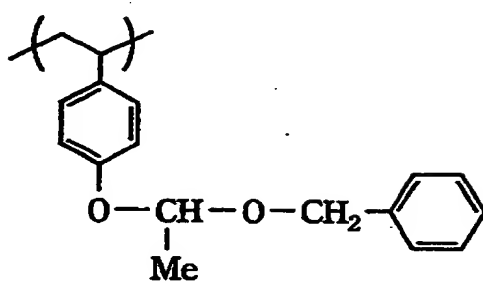
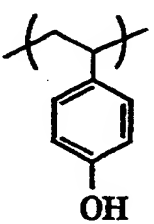
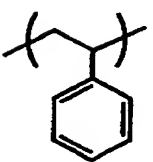
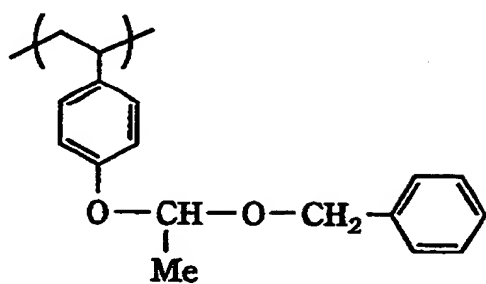
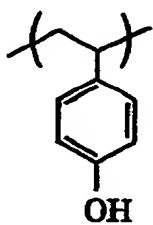
【0039】

【化 21】



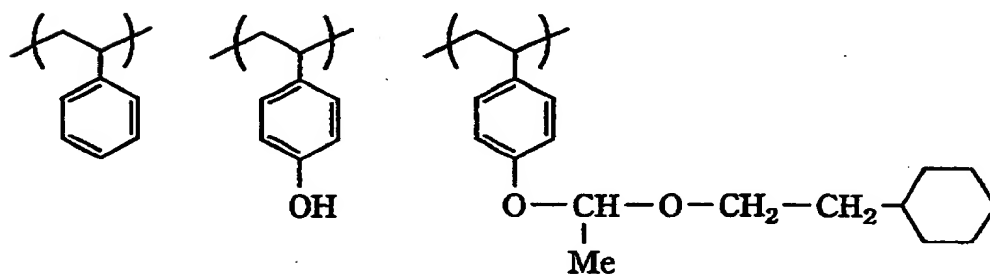
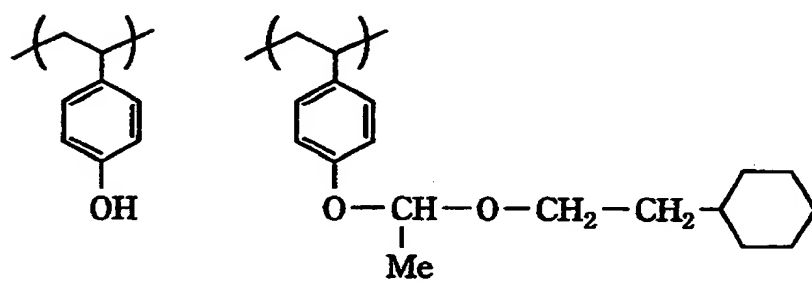
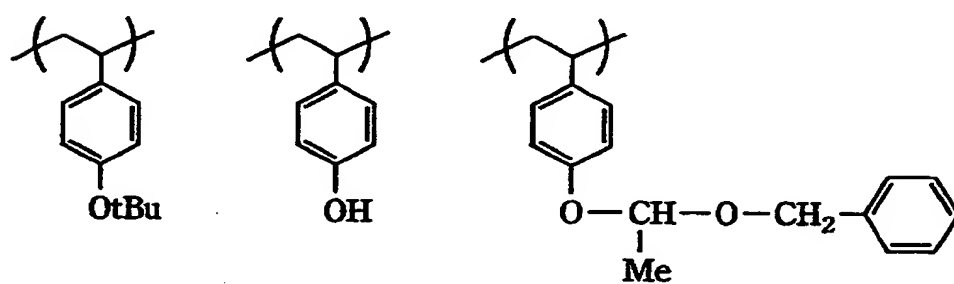
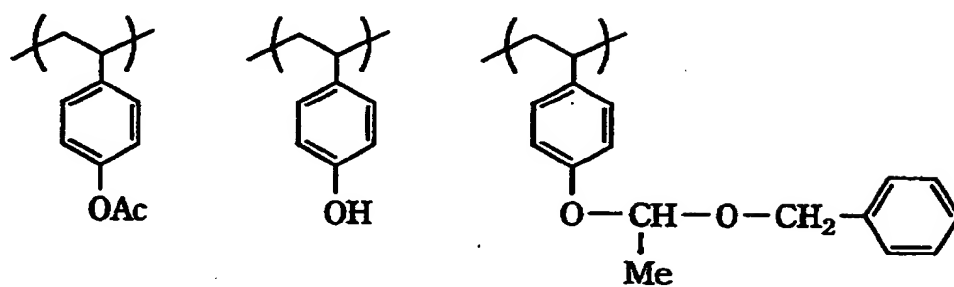
【0040】

【化 2 2】



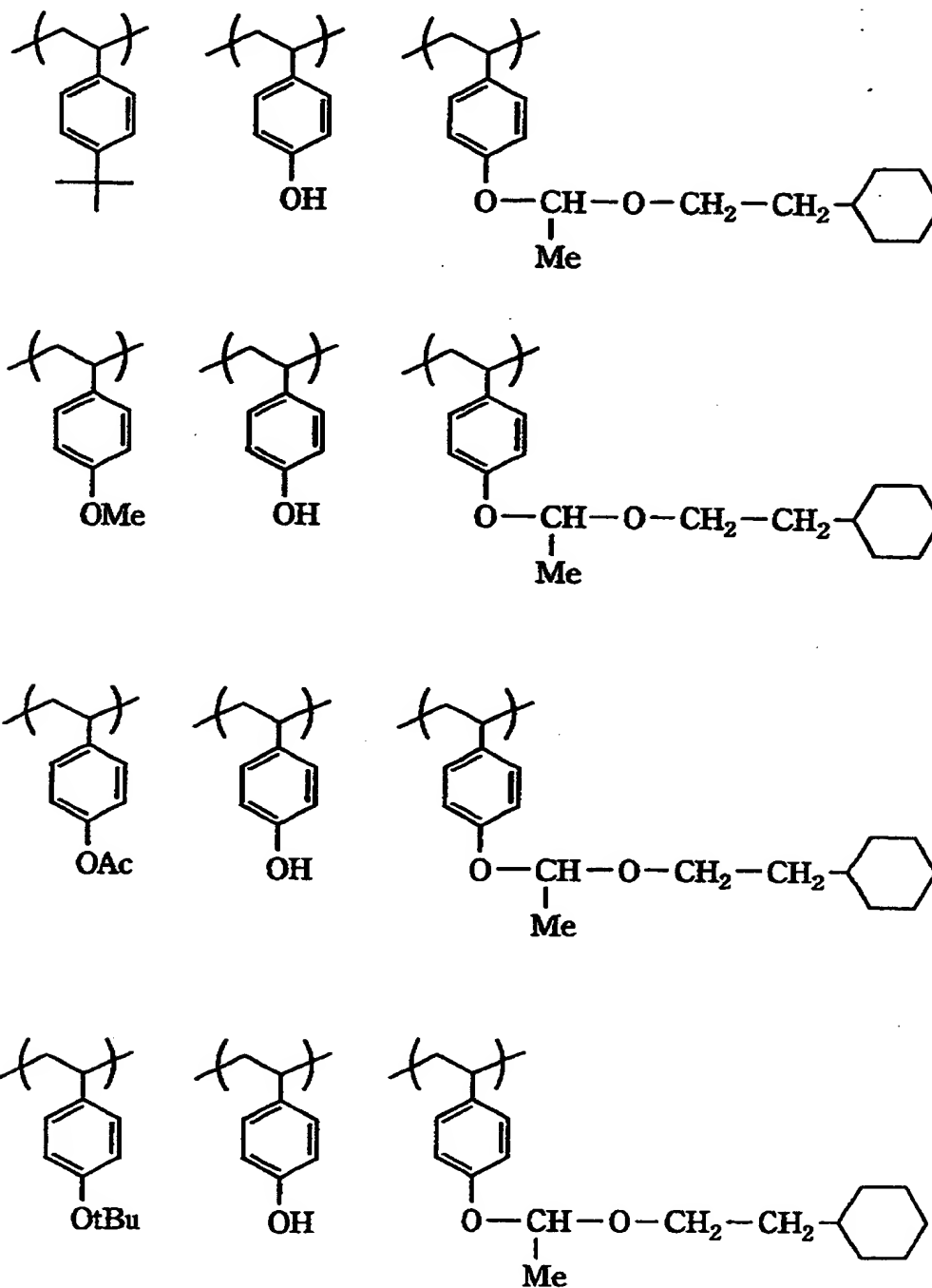
【0041】

【化 23】



【0042】

【化 24】



【0043】

本発明の組成物には、(a) 酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂として、フェノール水酸基が一般式 (II) で表される保護基で保護された上記樹脂が含有されることが好ましい。

一般式 (II) で表される保護基による保護率は、樹脂中の全フェノール性水酸基に対して好ましくは 5 ~ 45 モル % であり、より好ましくは 10 ~ 30 モル % である。

本発明の組成物において、(a) 酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂の総使用量は、組成物の全重量 (溶剤を除く) を基準として 10 ~ 99.9 重量 % が好ましく、より好ましくは 50 ~ 99.5 重量 %、さらに好ましくは 70 ~ 99.0 重量 % である。

【 0 0 4 4 】

本発明の組成物は、例えば一般式 (II) で表される保護基で例示される酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂を含有することができ、これにより感度が向上する。酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂 (以下単に「アルカリ可溶性樹脂」という) としては、ノボラック樹脂、ノボラック樹脂の誘導体；ポリ (p-ヒドロキシスチレン)、p/m-ヒドロキシスチレン共重合体、p/o-ヒドロキシスチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン-スチレン共重合体等の p-ヒドロキシスチレンユニットを含有する共重合体；4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン樹脂、4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルスチレン樹脂等のアルキル置換ヒドロキシスチレン樹脂；これらの樹脂の OH 部のアルキル化物又はアセチル化物が好ましく挙げられる。

【 0 0 4 5 】

更に上記アルカリ可溶性樹脂のフェノール核の一部 (全フェノール核の 30 mol % 以下) が水素添加されている樹脂は、樹脂の透明性が向上し、感度、解像力、良好なプロファイル形成の点で好ましい。そのような樹脂として、部分水素化ノボラック樹脂、部分水素化ポリヒドロキシスチレン等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

本発明の組成物に含有させることができるその他のアルカリ可溶性樹脂として、アセトン-ピロガロール樹脂、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、ポリヒドロキシスチレンの一部 O-アルキル化物もしくは O-アシル化物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、スチレン-ポリヒドロキシスチレン共重合体等を挙げることで

きるが、これらに限定されるものではない。

【0047】

本発明に用いられる特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、ノボラック樹脂、p-ヒドロキシスチレンユニットを含有するアルカリ可溶性樹脂（好ましくはポリ（p-ヒドロキシスチレン）、p/m-ヒドロキシスチレン共重合体、p/o-ヒドロキシスチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン-スチレン共重合体）、4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン樹脂、4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルスチレン樹脂のようなアルキル置換ヒドロキシスチレン樹脂、上記樹脂のOH部のアルキル化物又はアセチル化物、ポリヒドロキシスチレン樹脂、部分水素化ノボラック樹脂、部分水素化ポリヒドロキシスチレン樹脂である。

【0048】

本発明において、ポリヒドロキシスチレンとは、p-ヒドロキシスチレンモノマー、m-ヒドロキシスチレンモノマー、o-ヒドロキシスチレンモノマー又はそれらのオルソ位が炭素数1～4のアルキル置換されたヒドロキシスチレンモノマーの中から選ばれた少なくとも一種以上モノマーを重合して得られたポリマーを示す。

【0049】

上記ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0050】

所定のモノマーとしては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3-キシレノール等のキシレノール類、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-ブトキシフェノール、p-ブトキシフェノール等のア

ルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0051】

アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-エチルベンズアルデヒド、*p*-*n*-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール及びこれらのアセタール体等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。

【0052】

これらのアルデヒド類は、単独もしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂の含有量としては、該樹脂と酸分解性基含有樹脂との合計に対して、50重量%以下、好ましくは30重量%以下、更に好ましくは20重量%以下である。

【0053】

〔II〕（b）活性光線又は放射線の照射により分子量100以下のカルボン酸を発生する化合物（以下、「（b）光酸発生剤」ともいう）

（b）光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により分子量100以下のカルボン酸を発生し、上記（a）の樹脂、例えば（a）酸分解性樹脂の酸分解性基を分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大させるように作用する。そして発生するカルボン酸が、その分子量が100以下であるため、本発明のポジ型感

放射線性組成物に配合することにより、露光した後、後加熱までに時間が相当経過しても優れた解像力及びパターンプロファイルが得られる。発生するカルボン酸の分子量が100を越える化合物では、そのような効果は得られない。

上記(b)光酸発生剤として、上記一般式(I)で表される化合物が好ましい。

【0054】

上記 $R_{11} \sim R_{15}$ 、 R_0 において、炭素数1～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル等が好ましく、メチル、エチルがより好ましい。 $R_{11} \sim R_{15}$ における直鎖状、分岐状及び環状のアルコキシ基としては、炭素数1～6のものが挙げられ、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等が好ましく、メトキシ基及びエトキシ基がより好ましい。

R_0 のアリール基としては、フェニル、トリル、キシリル、メシチル、クメニル等が好ましく、フェニルがより好ましい。

これらの、アリール、アルコキシ、アルキル基には、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、アセチル基、アミノ基、エステル基、アミド基等が置換されていてよい。

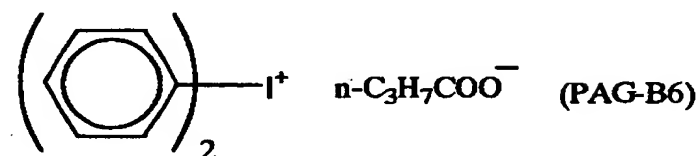
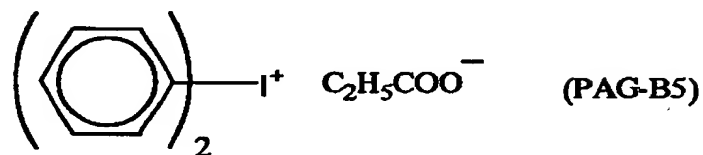
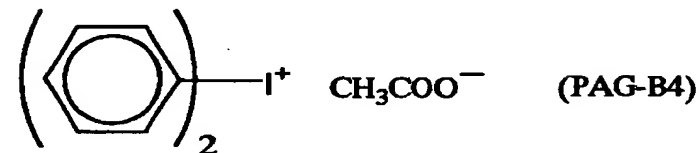
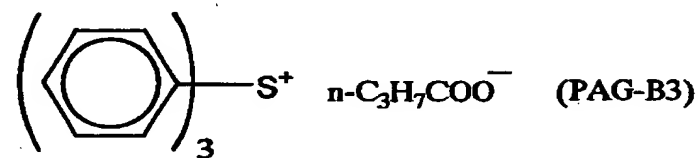
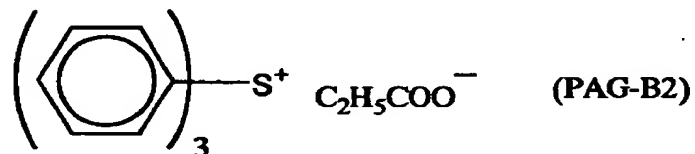
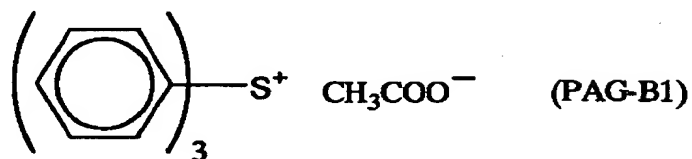
ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が好ましく、塩素、臭素がより好ましい。

【0055】

一般式(I)で表される化合物の具体例(PAG-B1)～(PAG-B6)を以下に示す。これらの化合物は、活性光線又は放射線の照射によりその構造に応じて、酢酸、プロピオン酸、又は酪酸を発生する。

【0056】

【化 2 5】



【 0 0 5 7 】

なかでも、（PAG-B1）及び（PAG-B4）が特に好ましい化合物である。

（b）光酸発生剤の本発明の組成物中の含有量は、組成物の全固形分に対し、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは1～7重量%である。

（b）光酸発生剤と共に、後述する（b'）活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物を組成物に配合すると、上記効果が一層顕著に発現

する。

次に (b') の化合物について説明する。

【0058】

〔III〕 (b') 活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物 (以下、「(b') 光酸発生剤」ともいう)

(b') 光酸発生剤としては、例えば、M.TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo、H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物を挙げることができる。

【0059】

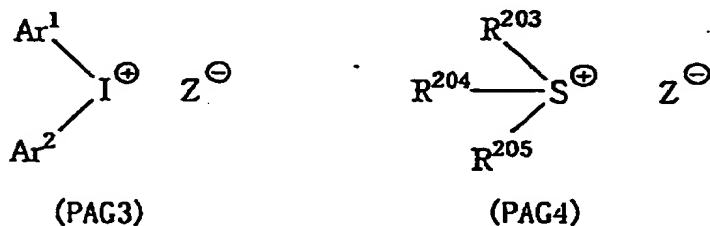
上記 (b') 活性光線又は放射線の照射により分解してスルホン酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

【0060】

(1) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0061】

【化26】



【0062】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立、に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニ

ル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0063】

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、シクロアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、メルカプト基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基である。

【0064】

Z^- は、対アニオンを示し、例えば置換していてもよいアルカンスルホン酸アニオン、置換していてもよいベンゼンスルホン酸アニオン、置換していてもよいナフタレンスルホン酸アニオン、置換していてもよいアントラセンスルホン酸アニオン、置換していてもよいカンファスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0065】

また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0066】

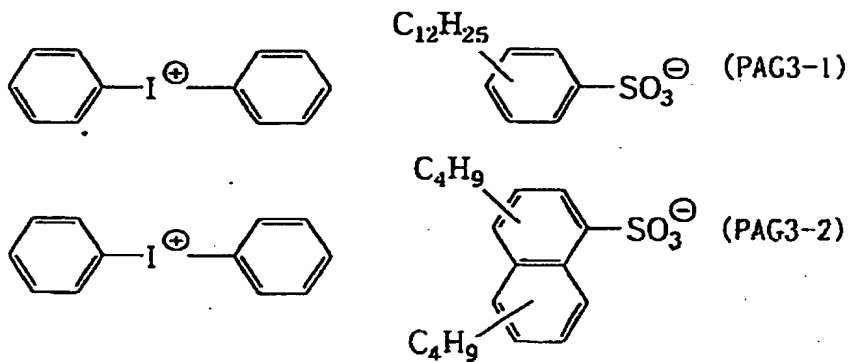
光酸発生剤としては例えば、上記一般式(PAG3)、(PAG4)において、 Ar^1 、 Ar^2 、 $R^{203} \sim R^{205}$ が置換あるいは未置換のアリール基を表し、 Z^- が光の照射により酸として発生したときにレジスト膜中で拡散性が比較的小さいものである。具体的には、 Z^- が、分岐状又は環状の炭素数8個以上のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4～7個のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも2個有するか、もしくは直鎖状又は分岐状の炭素数1～3個のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも3個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

【 0 0 6 7 】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

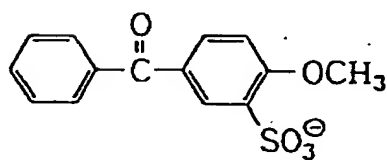
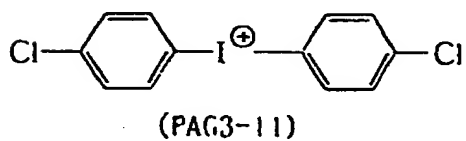
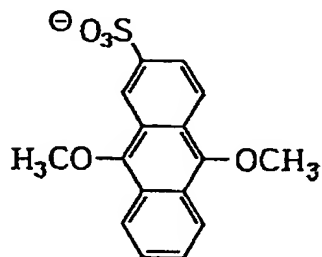
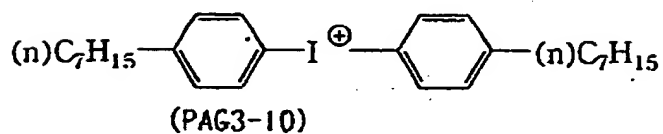
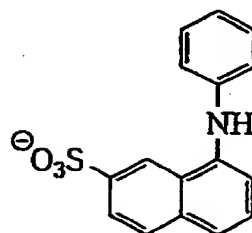
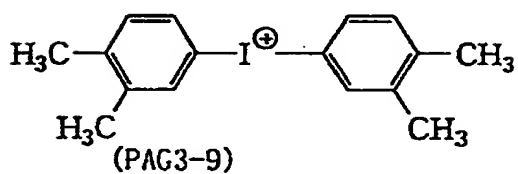
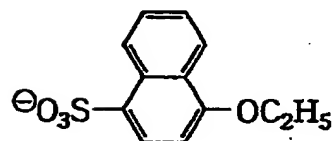
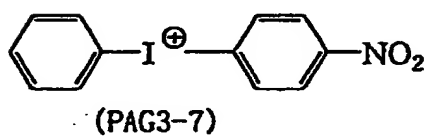
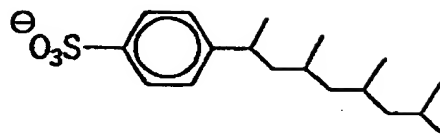
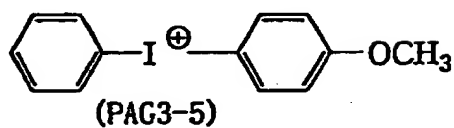
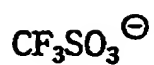
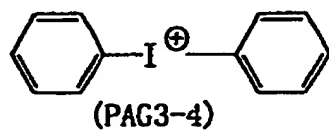
【 0 0 6 8 】

【 化 2 7 】



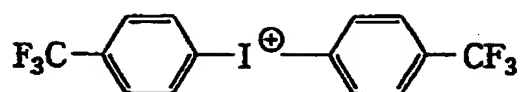
【 0 0 6 9 】

【化 2 8】

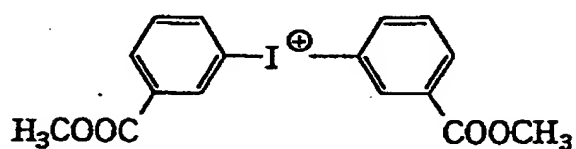
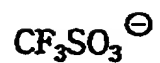


【 0 0 7 0】

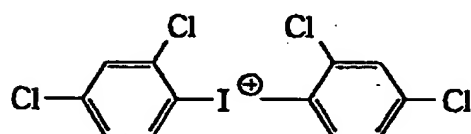
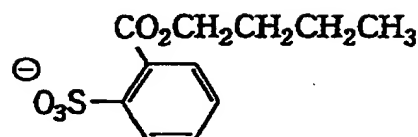
【化 29】



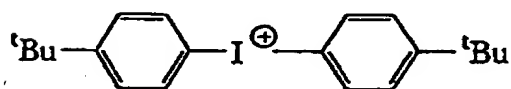
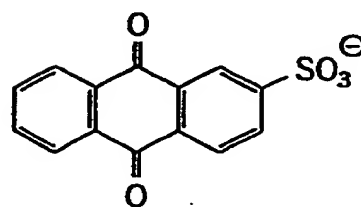
(PAG3-12)



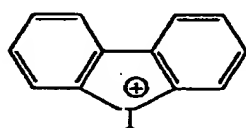
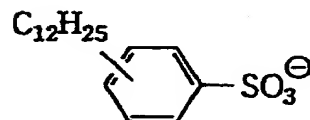
(PAG3-13)



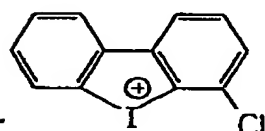
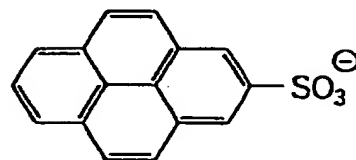
(PAG3-14)



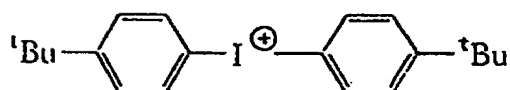
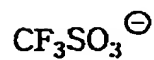
(PAG3-15)



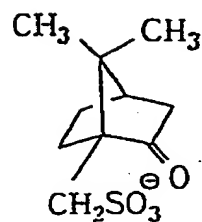
(PAG3-16)



(PAG3-17)

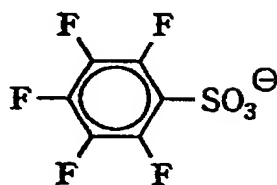
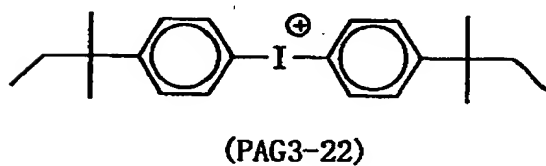
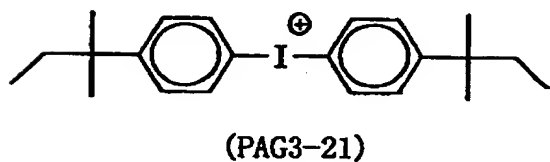
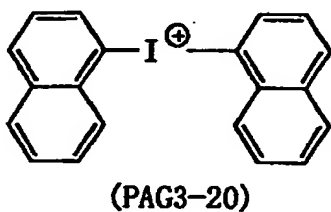
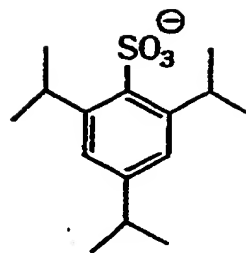
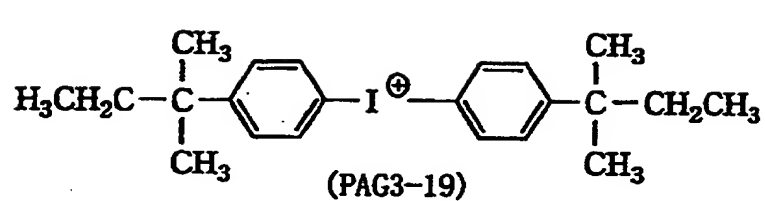


(PAG3-18)



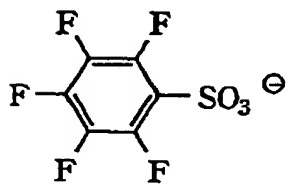
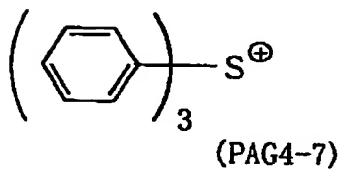
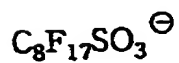
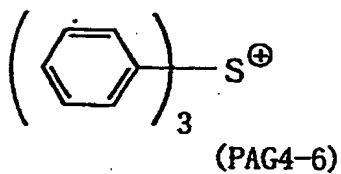
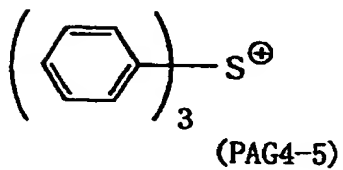
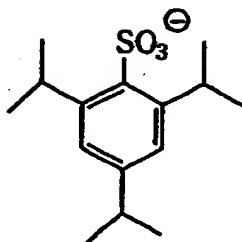
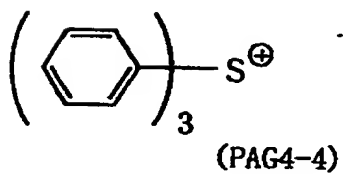
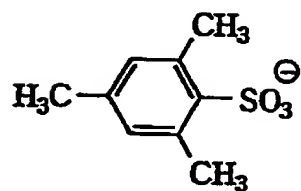
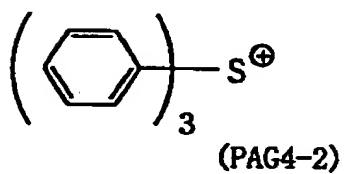
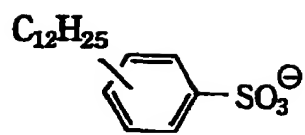
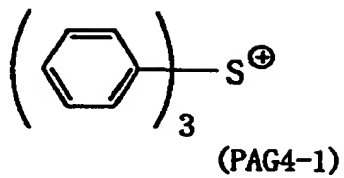
【0071】

【化 30】



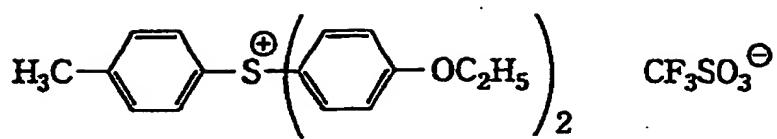
【0072】

【化 3 1】

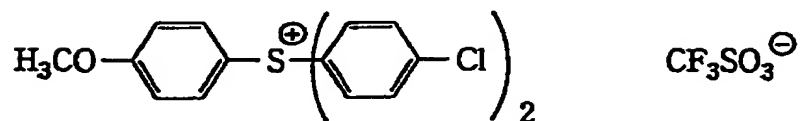


【 0 0 7 3 】

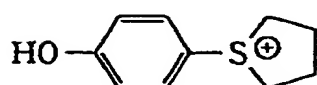
【化 3 2】



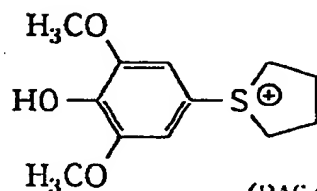
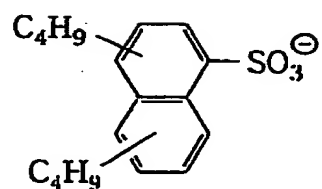
(PAG4-8)



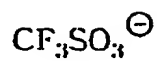
(PAG4-9)



(PAG4-12)

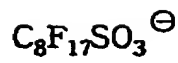
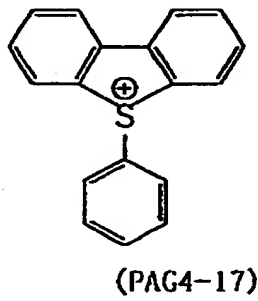
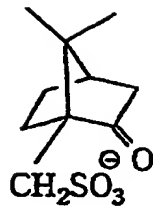
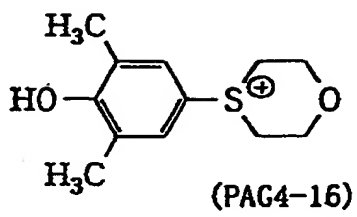


(PAG4-13)



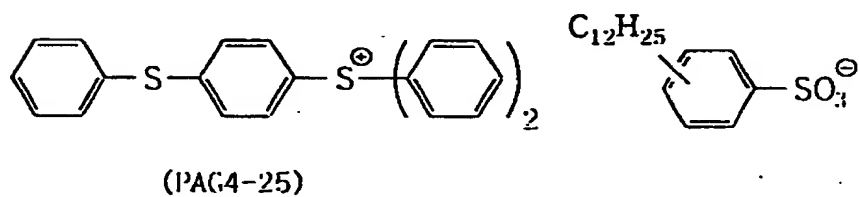
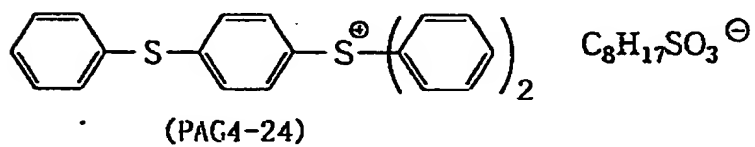
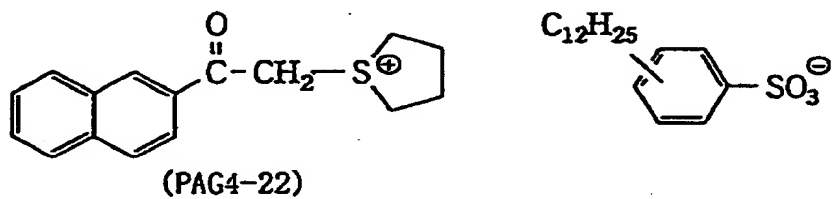
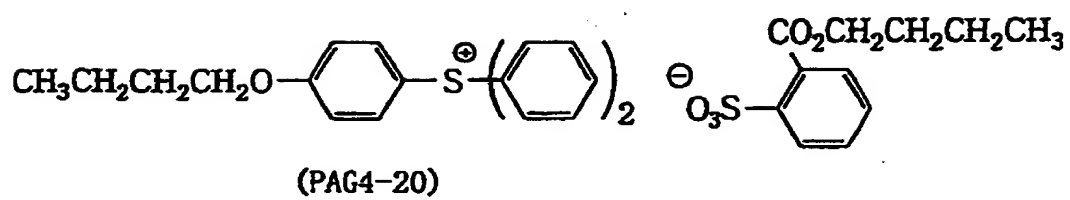
【 0 0 7 4 】

【化 3 3】



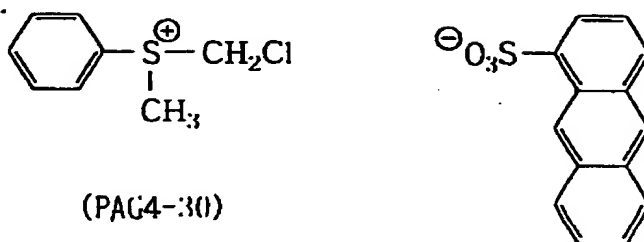
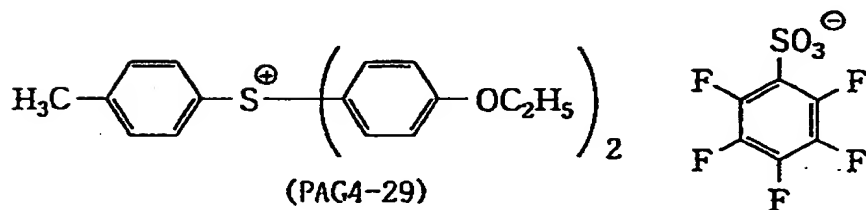
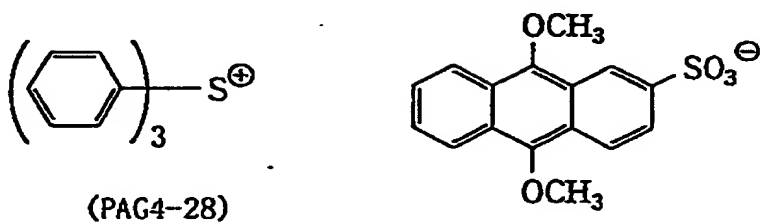
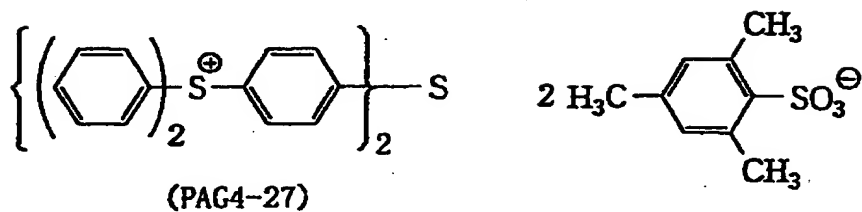
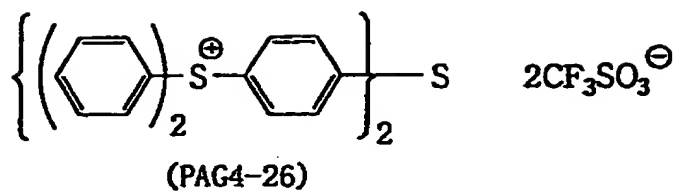
【0075】

【化 3 4】



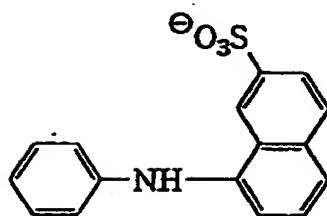
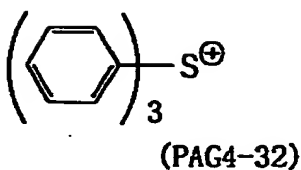
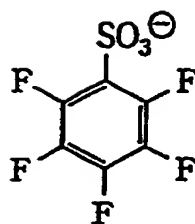
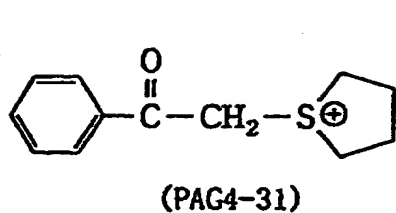
【0076】

【化 35】



【0077】

【化 36】



【0078】

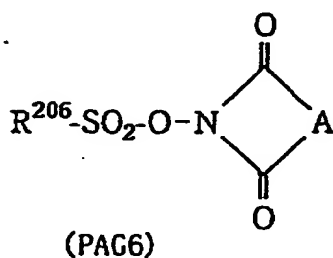
一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145(1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532,(1970)、E. Goethas et al, Bull. Soc. C hem. Belg., 73, 546,(1964)、H. M. Leicester, J. Ame. Chem. Soc., 51, 3587(1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980)、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101331号等に記載の方法により合成することができる。

【0079】

(2) 一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0080】

【化 37】



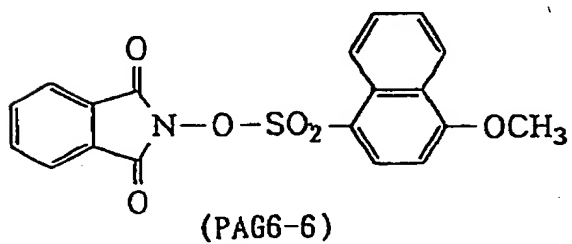
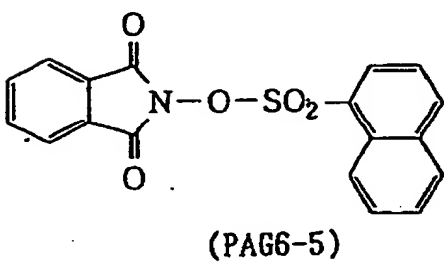
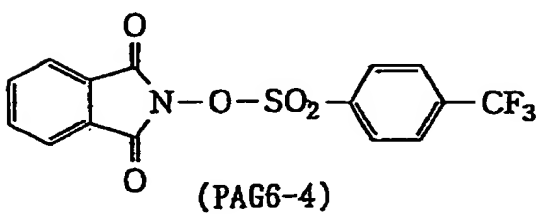
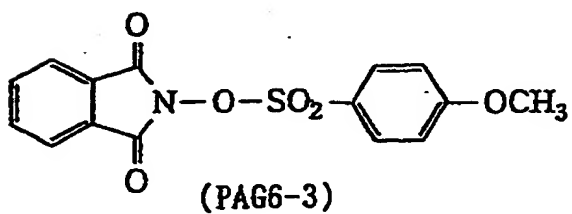
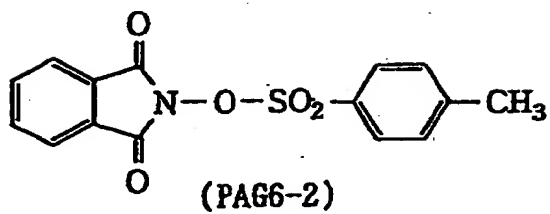
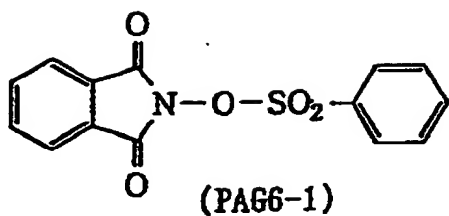
【0081】

R²⁰⁶は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

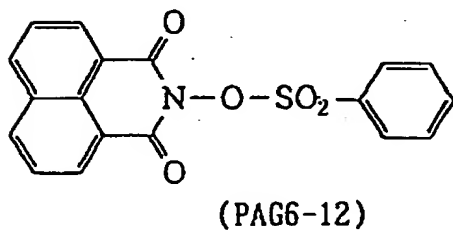
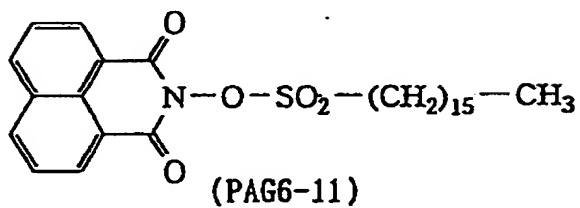
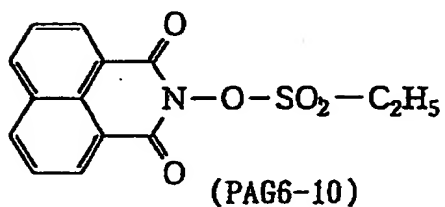
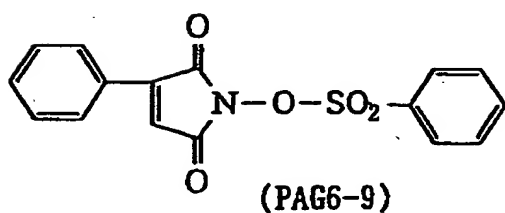
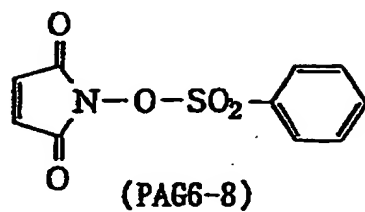
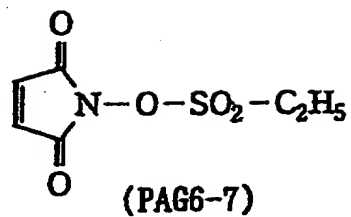
【0082】

【化 38】



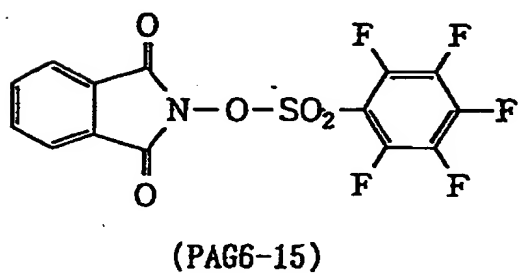
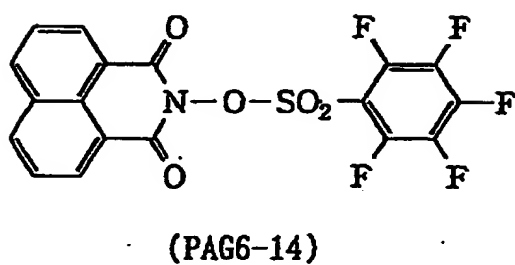
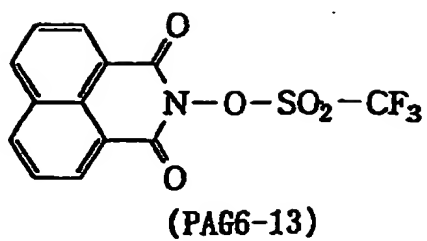
【0083】

【化39】



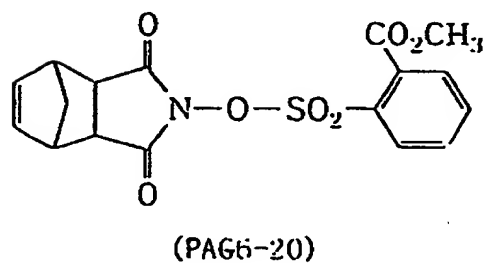
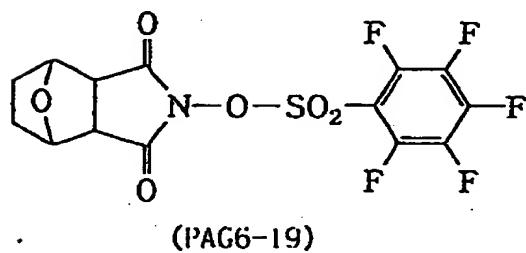
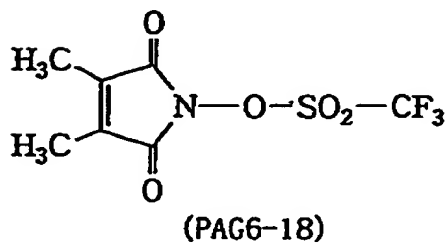
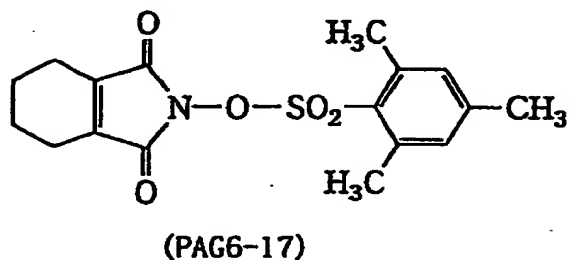
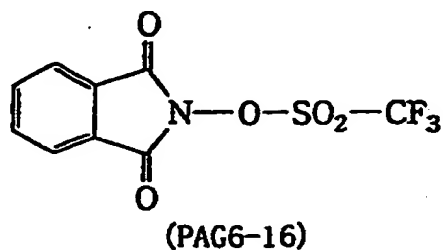
【0084】

【化 4 0】



【0 0 8 5】

【化 4 1】



【 0 0 8 6】

これらの（b'）光酸発生剤の添加量は、組成物の全固形分に対し、通常 0.1～20 重量%であり、好ましくは 0.5～10 重量%、より好ましくは 1～7

重量%である。

【0087】

〔IV〕（c）溶剤

本発明のポジ型感放射線性組成物は、各成分を溶解する溶剤に溶かして塗液を調製し、支持体上に塗布する。ここで使用することができる溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましい。これらの溶剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0088】

〔V〕（d）界面活性剤

上記溶剤に界面活性剤を加えることが好ましい。用いられる界面活性剤としては、具体的に、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビ

タントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171, F173, F176, F189, R08（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430, FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフロ- No. 75, No. 95（共栄社油脂化学工業（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの中でも、フッ素原子及び／又は珪素原子含有界面活性剤が好ましい。

これらの界面活性剤は1種単独で添加してもよいし、また、いくつかを組み合わせて添加することもできる。

【0089】

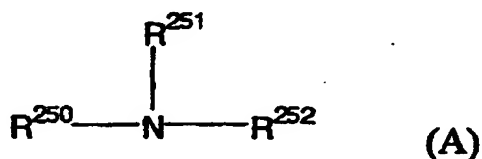
〔VI〕有機塩基性化合物

本発明のポジ型感光放射線性組成物には、有機塩基性化合物を用いることが好ましい。

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。なかでも下記（A）～（E）で示される構造を含む含窒素塩基性化合物が好ましい。含窒素塩基性化合物を用いることにより、露光から後加熱までの経時によっても性能変化が小さい。

【0090】

【化42】

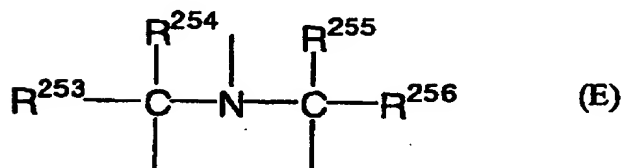
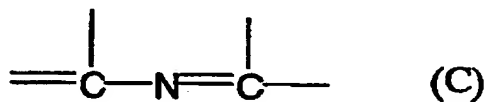
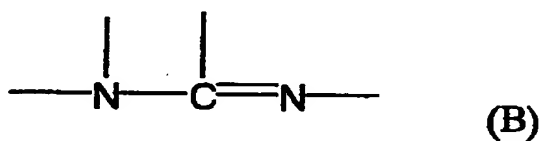


【0091】

(式中、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。)

【0092】

【化43】



【0093】

(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)。

好ましい化合物としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾ

リン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられ、モノ、ジ、トリアルキルアミン、置換もしくは未置換のアニリン、置換もしくは未置換のピペリジン、モノあるいはジエタノールアミン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0094】

好ましい具体的な化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチオ尿素、N-ヒドロキシエチルモルホリン等が挙げられるがこれに限定されるもので

はない。

【0095】

これらの中でも特に好ましい化合物としては、1, 5-ジアザビシクロ〔4. 3. 0〕ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕ウンデカ-7-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチオ尿素、N-ヒドロキシエチルモルホリンである。

これらの含窒素塩基性化合物は、1種単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

含窒素塩基性化合物の使用量は、組成物の固形分を基準として、通常、0. 001~10重量%、好ましくは0. 01~5重量%である。0. 001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0096】

〔VII〕本発明に使用されるその他の成分

本発明のポジ型感光放射線性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、光増感剤、低分子溶解阻止化合物及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物などを含有させることができる。

【0097】

本発明で利用できるフェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0. 5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1. 4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0098】

このフェノール化合物の好ましい添加量は、アルカリ可溶性樹脂に対して2~

50重量%であり、更に好ましくは5～30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0099】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4916210号、欧州特許第219294号等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。

フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で利用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0100】

レゾルシン、フロログルシン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトラール、4, 4'-チオビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

【0101】

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、ローダミンB（CI45170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等を挙げることができる。

【0102】

更に、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の感光性組成物をi又はg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン1, 2-ベンズアンスラキノン、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノン、3, 3'-カルボニル-ビス（5, 7-ジメトキシカルボニルクマリン）及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

また、これらの分光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0103】

〔VIII〕本発明のポジ型感放射線性組成物の使用方法等

本発明の感放射線性組成物は、精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、バークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0104】

本発明の感放射線性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0105】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明がこれにより限定されるものではない。

【0106】

実施例、比較例等で用いた（a）酸分解性樹脂、（b）光酸発生剤、（b'）光酸発生剤等は下記の通りである。

（酸分解性樹脂）

P1：p-（1-（エトキシ）エトキシ）スチレン／p-ヒドロキシスチレン
（35／65）

P2：p-（1-（シクロヘキシルエトキシ）エトキシ）スチレン／p-ヒドロキシスチレン（30／70）

P3：p-（1-（シクロヘキシルエトキシ）エトキシ）スチレン／p-アセトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン（30／10／60）

P4 : p-(1-(シクロヘキシルエトキシ)エトキシ)スチレン/p-t-
ブチルスチレン/p-ヒドロキシスチレン(30/10/60)

P5 : p-(1-(ベンジルオキシ)エトキシ)スチレン/p-ヒドロキシス
チレン(30/70)

P6 : p-(1-(フェネチルオキシエトキシ)エトキシ)スチレン/p-ア
セトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン(30/10/60)

上記各樹脂において、保護基等を付与する前のポリヒドロキシスチレンの重量
平均分子量(GPC法で確認されたポリスチレン換算値)は、P1~P3が80
00であり、P4及びP5が15000であり、P6が20000である。

【0107】

((b) 光酸発生剤)

PAG-B1 : $(ph)_3S^+ CH_3COO^-$

PAG-B2 : $(ph)_3S^+ C_2H_5COO^-$

PAG-B3 : $(ph)_3S^+ n-C_3H_7COO^-$

PAG-B4 : $(ph)_2I^+ CH_3COO^-$

PAG-B5 : $(ph)_2I^+ C_2H_5COO^-$

PAG-B6 : $(ph)_2I^+ n-C_3H_7COO^-$

PAG-B7 : $(ph)_3S^+ n-C_4H_9COO^-$

PAG-B8 : $(ph)_2I^+ n-C_4H_9COO^-$

【0108】

ここで、上記phはフェニル基を表す。

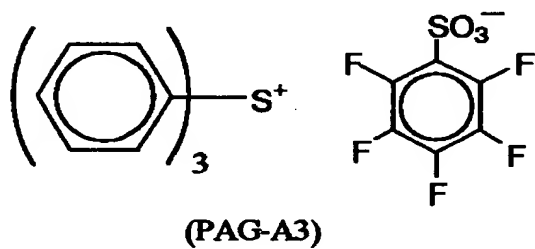
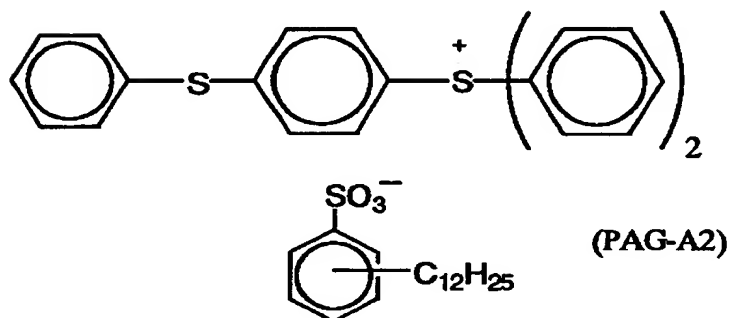
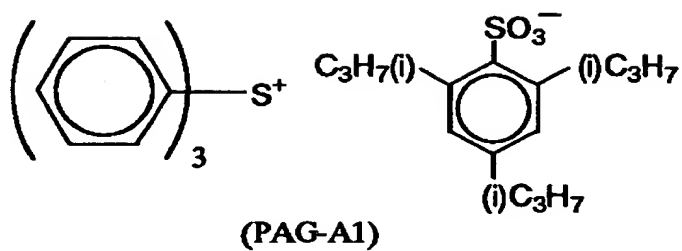
【0109】

((b') 光酸発生剤)

PAG-A1、PAG-A2、PAG-A3 : 下記構造の化合物

【0110】

【化 4 4】



【0111】

(界面活性剤)

R08：メガファックR08（大日本インク（株）製）

W-1：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）

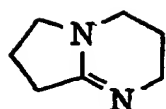
【0112】

(有機塩基性化合物)

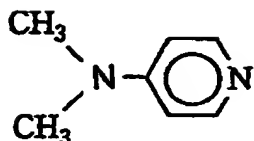
E-1、E-2：下記構造の化合物

【0113】

【化 45】



(E-1)



(E-2)

【0114】

< (a) 酸分解性樹脂の合成例 >

合成例 1 [酸分解性樹脂 P 2 の合成]

p-ヒドロキシスチレン (日本曹達製 VP-8000) 70 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 320 g に加熱溶解させ、減圧留去により脱水した後 20℃ まで冷却した。この溶液にピリジニウム-p-トルエンスルホネート 0.35 g およびシクロヘキサンエタノール 22.4 g を加えた。この溶液に t-ブチルビニルエーテル 17.5 g をゆっくり加え、20℃ で 5 時間反応させた。反応液にトリエチルアミン 0.28 g、酢酸エチル 320 ml を加え、これを蒸留水 150 ml で 3 回洗浄した。溶剤を留去、濃縮した。得られたオイルをアセトン 100 ml に溶解させこれを、蒸留水 2 L にゆっくりと注いだ。析出した粉体をろ取、乾燥すると目的物が 54 g 得られた。

【0115】

合成例 2 [酸分解性樹脂 P 3 の合成]

p-ヒドロキシスチレン (日本曹達製 VP-8000) 70 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 320 g に加熱溶解させ、減圧留去により脱水した後 20℃ まで冷却した。この溶液にピリジニウム-p-トルエンスルホネート 0.35 g およびシクロヘキサンエタノール 22.4 g を加えた。この溶液に t-ブチルビニルエーテル 17.5 g をゆっくり加え、20℃ で 5 時間反応させた。反応液にピリジン 5.53 g を加え、これに無水酢酸

5. 9 g をゆっくり加えた。室温で 1 時間反応させ、この溶液に酢酸エチル 3 2 0 m l を加え、これを蒸留水 1 5 0 m l で 3 回洗浄した。溶剤を留去、濃縮した。得られたオイルをアセトン 1 0 0 m l に溶解させこれを、蒸留水 2 L にゆっくりと注いだ。析出した粉体をろ取、乾燥すると目的物が 5 8 g 得られた。

上記と同様の方法で樹脂 P 1、P 4 ~ P 6 を合成した。

【0 1 1 6】

< (b) 光酸発生剤の合成 >

合成例 3 [光酸発生剤 P A G - B 1 (トリフェニルスルホニウムアセテート) の合成]

トリフェニルスルホニウムヨージド 2 0 g をメタノール 5 0 0 m l に溶解し、これに酸化銀 (I) 1 2. 5 g を加えて、室温で 4 時間攪拌した。反応液をろ過して銀化合物を除去した後、ろ液に酢酸 4. 0 g を加えた。溶液を濃縮し、得られた油状物をジイソプロピルエーテル 3 0 0 m l で 2 回洗浄すると上記目的物が 1 1. 2 g 得られた。

これと同様な方法で、P A G - B 2、P A G - B 3、P A G - B 7 を合成した。

【0 1 1 7】

合成例 4 [光酸発生剤 P A G - B 4 (ジフェニルヨードニウムアセテート) の合成]

(ジフェニルヨードニウム) ヨージド 5 0 g をメタノール 2 リットルに溶解させ、これに酸化銀 (I) 2 2 g を加えて、室温で 4 時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を除去した後、ろ液に酢酸 7. 5 g を加えた。溶液を濃縮し、得られた固体をジイソプロピルエーテル 3 0 0 m l で洗浄すると目的物が 3 2 g 得られた。

これと、同様な方法で、P A G - B 5、P A G - B 6、及び P A G - B 8 を合成した。

【0 1 1 8】

< (b') 光酸発生剤の合成 >

合成例 5 [光酸発生剤 P A G - A 1 の合成]

ジフェニルスルホキシド 50 g をベンゼン 800 ミリリットルに溶解し、これに塩化アルミニウム 200 g を加え、24 時間還流した。反応液を氷 2 リットルにゆっくりと注ぎ、これに濃塩酸 400 ミリリットルを加えて 70℃ で 10 分加熱した。この水溶液を酢酸エチル 500 ミリリットルで洗浄し、ろ過した後に、ヨウ化アンモニウム 200 g を水 400 ミリリットルに溶かしたものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後、酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨージドが 70 g 得られた。トリフェニルスルホニウムヨージド 50 g をメタノール 300 ミリリットルに溶解し、これに酸化銀 31 g を加えて 4 時間攪拌した。反応液をろ過した後、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩（2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホニルクロリドをテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、水、メタノール中で加熱反応させることによって得られる）45 g を加えた。この溶液を濃縮し得られた粉体を水で十分に洗浄し、酢酸エチル／アセトンから再結晶すると化合物（PAG-A1）が 50 g 得られた。

【0119】

合成例 6 【光酸発生剤（PAG-A2）の合成】

市販のトリアリールスルホニウム Cl 塩（Fluka 製トリフェニルスルホニウムクロリド 50% 水溶液）、トリフェニルスルホニウム、4, 4'-ビス（ジフェニルスルホニオ）ジフェニルスルフィドなどの混合物の水溶液 19.9 g（0.030 モル）をイオン交換水 200 ml に溶解した。この溶液には下記構造のハード型（分岐型）ドデシルベンゼンスルホン酸の Na 塩 10.5 g（0.030 モル）のイオン交換水 400 ml 溶液を室温にて攪拌下添加した。

析出した粘調個体をデカントにて分離し、イオン交換水 1 リットルにて水洗した。

析出した粘調個体をアセトン 100 ml に溶解し、イオン交換水 500 ml に攪拌下投入して再結晶させた。析出物を真空下、50℃にて乾燥した結果、ガラス状固体 15.5 g を得た。NMR 測定によりこの固体が目的物である光酸発生剤（PAG-A2）であることを確認した。

【0120】

合成例 7 [光酸発生剤 (PAG-A3) の合成]

ジフェニルスルホキシド 50 g をベンゼン 800 ml に溶解させ、これに塩化アルミニウム 200 g を加え、24 時間還流した。反応液を水 2 L にゆっくりと注ぎ、これに濃塩酸 400 ml を加えて 70℃ で 10 分加熱した。この水溶液を酢酸エチル 500 ml で洗浄し、ろ過した後にヨウ化アンモニウム 200 g を水 400 ml に溶解したものを加えた。

析出した粉体をろ取、水洗した後酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨードが 70 g 得られた。

トリフェニルスルホニウムヨード 30.5 g をメタノール 1000 ml に溶解させ、この溶液に酸化銀 19.1 g を加え、室温で 4 時間攪拌した。溶液をろ過し、これに過剰量の上記で合成したペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えた。反応液を濃縮し、これをジクロロメタン 500 ml に溶解し、この溶液を 5% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、及び水で洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮するとトリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートが得られた。

【0121】

実施例 1～16、比較例 1～6

(組成物の調整と評価)

下記表 1 に示す各成分を溶剤 PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) 8 g に溶解し、0.1 μ m のフィルターで濾過してレジスト溶液を調整した。このレジスト溶液を、スピンコーターを利用してシリコンウエハー上に塗布し、130℃ で 90 秒間、真空吸着型のホットプレートで乾燥し、膜厚 0.4 μ m のレジスト膜を得た。但し、実施例 10 では溶剤として PGMEA 5.6 g と PMGE (プロピレングリコールモノメチルエーテル) 2.4 g の混合溶媒を用い、実施例 13 では溶剤として PGMEA 6.4 g と PMGE 1.6 g の混合溶媒を用いた。

【0122】

【表 1】

表 1

| | | 酸分解性 樹脂 (g) | 光酸発生剤 (g) | 有機塩基性化 合物 (g) | 界面活性剤 (ppm) |
|-------------|----|----------------------|--|------------------|----------------|
| 実 施 例 | 1 | P1(0.16) | PAG-A1(0.04) PAG-B1(0.04) | E1(0.0015) | R08(100) |
| | 2 | P1(0.16) | PAG-A1(0.04) PAG-B1(0.04) | E2(0.0015) | R08(100) |
| | 3 | P2(0.16) P3(0.16) | PAG-A1(0.04) PAG-B1(0.04) | E1(0.0015) | R08(100) |
| | 4 | P2(0.16) | PAG-A1(0.04) PAG-B1(0.04) | E2(0.0015) | R08(100) |
| | 5 | P3(0.16) | PAG-A2(0.04) PAG-B2(0.04) | E1(0.0015) | R08(100) |
| | 6 | P3(0.16) | PAG-A2(0.04) PAG-B2(0.04) PAG-B3(0.04) | E1(0.0015) | R08(100) |
| | 7 | P3(0.16) | PAG-A2(0.04) PAG-B3(0.04) | E1(0.0015) | W-1(100) |
| | 8 | P3(0.16) P1(0.16) | PAG-A2(0.04) PAG-B3(0.04) | E2(0.0015) | W-1(100) |
| | 9 | P3(0.16) | PAG-A2(0.04) PAG-B3(0.04) | E1(0.0015) | W-1(100) |
| | 10 | P3(0.16) | PAG-A3(0.04) PAG-B4(0.04) | E1(0.0015) | W-1(100) |
| | 11 | P4(0.16) | PAG-A1(0.04) PAG-A3(0.04) PAG-B4(0.04) | E1(0.0015) | W-1(100) |
| | 12 | P4(0.16) | PAG-A3(0.04) PAG-B5(0.04) | E1(0.0015) | W-1(100) |
| | 13 | P4(0.16) | PAG-A1(0.04) PAG-B5(0.04) | E2(0.0015) | W-1(100) |
| | 14 | P5(0.16) | PAG-A1(0.04) PAG-B6(0.04) | E1(0.0015) | W-1(100) |
| | 15 | P6(0.16) | PAG-A1(0.04) PAG-B6(0.04) | E2(0.0015) | W-1(100) |
| | 16 | P6(0.16) | PAG-B1(0.08) | E1(0.0015) | W-1(100) |
| 比 較 例 | 1 | P1(0.16) | PAG-A1(0.08) | E1(0.0015) | R08(100) |
| | 2 | P1(0.16) | PAG-A2(0.08) | E1(0.0015) | R08(100) |
| | 3 | P2(0.16) | PAG-A1(0.08) | E1(0.0015) | W-1(100) |
| | 4 | P3(0.16) | PAG-A2(0.08) | E1(0.0015) | W-1(100) |
| | 5 | P1(0.16) | PAG-B7(0.08) | E1(0.0015) | W-1(100) |
| | 6 | P2(0.16) | PAG-B8(0.08) | E1(0.0015) | W-1(100) |

【 0 1 2 3 】

このレジスト膜に波長 248 nm の Kr エキシマレーザーステッパー (NA =

0.63) を用いて露光を行った。露光後、アミン濃度が5ppm以下に制御された環境にウェハーを2時間放置したのち、100℃ホットプレートで90秒加熱を行い、直ちに0.26Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液に60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。このようにして得られたシリコンウェハー上のラインパターンを測調走査型電子顕微鏡 (CD-SEM) で測長すると共に、パターンの頭部形状を観察した。

これらの測長及びパターン頭部の観察は、露光後、時間を置かずに加熱・現像処理を行って得られたパターンと、露光後2時間引き置いた後、加熱・現像処理して得られたパターンについて行った。

露光後、時間をおかずに加熱・現像処理を行って得られたパターンの測定された寸法を基準にして、露光後2時間引き置いた後、加熱・現像処理して得られたパターンの寸法の変化の割合をPED (post exposure delay) の指標とした。

また、パターンの頭部形状について下記の2段階評価を行った。

○：矩形形状である

×：丸みを帯びた (Round Top) 形状である

これらの結果を表2に示した。

【0124】

【表 2】

表 2

| | | P E D (%) | 頭部プロファイル形状 | |
|-------------|----|--------------|------------|---------|
| | | | 露光直後 | 2 時間経過後 |
| 実 施 例 | 1 | 7 | ○ | ○ |
| | 2 | 8 | ○ | ○ |
| | 3 | 5 未満 | ○ | ○ |
| | 4 | 5 未満 | ○ | ○ |
| | 5 | 5 未満 | ○ | ○ |
| | 6 | 5 未満 | ○ | ○ |
| | 7 | 5 未満 | ○ | ○ |
| | 8 | 5 未満 | ○ | ○ |
| | 9 | 5 未満 | ○ | ○ |
| | 10 | 5 未満 | ○ | ○ |
| | 11 | 5 未満 | ○ | ○ |
| | 12 | 5 未満 | ○ | ○ |
| | 13 | 5 未満 | ○ | ○ |
| | 14 | 5 未満 | ○ | ○ |
| | 15 | 5 未満 | ○ | ○ |
| | 16 | 10 | ○ | ○ |
| 比 較 例 | 1 | 15 | ○ | × |
| | 2 | 20 | ○ | × |
| | 3 | 24 | ○ | × |
| | 4 | 13 | ○ | × |
| | 5 | 18 | ○ | × |
| | 6 | 20 | ○ | × |

【0 1 2 5】

上記表 2 に示す結果から明らかなように、実施例の本発明のポジ型感放射線性組成物は、露光後、2 時間経過した後に加熱・現像処理を行っても、寸法変化が小さく（P E D が小さく）、しかもレジストパターンの形状に優れる。

一方、光酸発生剤として露光によりスルホン酸を発生する化合物のみを用いた比較例の 1 ～ 4 の組成物は、露光後 2 時間経過した後に加熱・現像処理を行った場合、寸法変化が大きく（P E D が大きく）、しかも優れたレジストパターンの形状が維持されない。さらに、光酸発生剤として露光により分子量が 100 を越えるカルボン酸を発生する化合物を用いた比較例 5、6 の場合も同様である。

【0 1 2 6】

【発明の効果】

本発明のポジ型感放射線性組成物は、露光した後、後加熱までに時間が相当経過しても優れた解像力及びパターンプロファイルが得られ、プロセス許容性が大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポジ型化学増幅レジストにあって、露光した後、後加熱までに時間が相当経過しても優れた解像力及びパターンプロファイルが得られるプロセス許容性が高いポジ型感放射線性組成物を提供すること。

【解決手段】 酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、活性光線又は放射線の照射により分子量100以下のカルボン酸を発生する化合物、界面活性剤、及び溶剤を含有するポジ型感放射線性組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社